



CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

**ESTUDO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE ALTA
RESOLUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE HIDROXIAPATITA E
HIDROXIAPATITA CARBONATADAS EM DIFERENTES ESTÁGIOS DE
CRISTALIZAÇÃO**

Rio de Janeiro

2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

CARLOS ALBERTO OSPINA RAMIREZ

**ESTUDO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE ALTA
RESOLUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE HIDROXIAPATITA E
HIDROXIAPATITA CARBONATADAS EM DIFERENTES ESTÁGIOS DE
CRISTALIZAÇÃO**

Tese apresentada ao programa de Pós-graduação em Física do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, como requisito para obtenção do título Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Malta Rossi

Rio de Janeiro

2010

Ao apoio da minha família.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Alexandre Malta Rossi por sua orientação e ensinamentos no percurso de todo o meu doutorado.

Ao grupo de Biomateriais do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), especialmente a Elena Mavropoulos, Andréa Machado e Carlos Soriano, pelas colaborações e orientações.

Às colaborações dos professores Marcelo Henrique Prado da Silva, do Instituto Militar de Engenharia (IME); Jean Guillaume Eon, do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ); Joice Pereira Terra, do grupo de Biomateriais e Modelagem Teórica do Departamento de Física Aplicada do CBPF; Donald E. Ellis, do Massachusetts Institute of Technology (MIT).

Ao pessoal do Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), especialmente a Jefferson Bettini e Antonio Ramirez, pelo treinamento, colaborações e discussões.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio econômico sob o processo de número 142892/2005-0.

À minha mãe Gloria Cecília, ao meu pai Campo Elias, aos meus irmãos Whitman Dario e Beatriz Helena, e às minhas sobrinhas Alejandra, Stefania e Sarah, em Medellín, Colômbia!!

Aos meus amigos no Rio de Janeiro e Campinas... graças porque são ótimos!!

À vida, por isto e o resto tudo!!

O essencial é saber ver,
Saber ver sem estar a pensar,
Saber ver quando se vê,
Nem ver quando se pensa. [...]

Alberto Caeiro
(heterônimo de Fernando Pessoa)

RESUMO

A hidroxiapatita (HA) é um dos materiais cerâmicos mais importantes na regeneração de tecidos ósseos, já que suas propriedades estruturais e químicas são muito semelhantes à fase mineral dos ossos e dentes. O estudo de modelos sintéticos permite entender fenômenos físicos e químicos de forma controlada, como por exemplo, processos de cristalização, visando melhorar os processos de sínteses e as aplicações nos tratamentos de regeneração óssea. Nessa linha, amostras de HA e carbonato hidroxiapatitas (CHA) foram preparadas pelo método de precipitação por via úmida, em condições básicas (pH 10-12), e a diferentes temperaturas de síntese: 4 °C, 37 °C e 90 °C. Depois do término da adição dos reagentes, foram coletas alíquotas em diferentes tempos do processo de envelhecimento, e caracterizadas por fluorescência de raios-X (XRF), difração de raios-X (XRD) convencional e radiação síncrotron, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM). Os resultados obtidos pelas técnicas como XRF, FTIR e XRD mostraram que as nanopartículas precipitadas apresentaram uma composição química e estrutural muito próxima à fase inorgânica biológica, com diferentes graus de cristalinidade, mas não mostraram informações que revelassem algum mecanismo de cristalização. As análises das imagens por HRTEM revelaram nanopartículas em diferentes estados de cristalização. Observou-se também que a cristalização evolui a partir de um fosfato de cálcio amorfo, passando pela formação de domínios muito pequenos de uma fase precursora identificada como octacálcio fosfato (OCP), para formar-se finalmente a fase de HA. As imagens de alta resolução também permitiram determinar um modelo estrutural para a superfície da HA, paralela ao eixo de crescimento preferencial.

Palavras-chave: Hidroxiapatita, Carbonato Hidroxiapatita, HRTEM, Processo de Cristalização, Superfície.

ABSTRACT

Hydroxyapatite (HA) is one of the most important ceramic materials in bone tissue regeneration, because its structural and chemical properties are very similar to the mineral phase of bones and teeth. The study of synthetic models allows us to understand physical and chemical phenomena in a controlled manner, e.g., crystallization processes, to improve synthesis processes and applications in bone regeneration treatments. In this sense, HA and carbonated hydroxyapatites (CHA) samples were prepared by wet chemical methods, in basic conditions (pH 10-12), in different synthesis temperatures: 4 ° C, 37 ° C and 90 ° C. After the end of the addition of reagents aliquots were collected at different times of the aging process and characterized by X-ray fluorescence (XRF), conventional and synchrotron X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and High-resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM). The results obtained by techniques such as XRF, XRD and FTIR showed that the precipitated nanoparticles had a structural and chemical composition very close to the biological inorganic phase, with different degrees of crystallinity, but did not show information that would reveal any crystallization mechanism. The analysis of HRTEM images revealed nanoparticles in different states of crystallization. It was also observed that the crystallization evolves from an amorphous calcium phosphate (ACP), passing through the formation of very small crystalline domains identified as the precursor phase, octacalcio phosphate (OCP), and finally forming the HA phase. High-resolution images also allowed to determine a structural model for the HA surface, parallel to the axis of preferential growth.

Keywords: Hydroxyapatite, Carbonated Hydroxyapatite, HRTEM, Crystallization Process, Surface.

LISTA DE ABREVIATURAS

ABSF	Average Background Subtracted Filter
BF	Bright Field
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
CCD	Charge-Coupled Device
CHA	Carbonato hidroxiapatita
DF	Dark Field
DM	DigitalMicrograph Software
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy
FFT	Fast Fourier Transform
FSR	Focal Series Reconstruction
FTIR	Fourier Transform Infrared
HA	Hidroxiapatita
HAADF	High-angle Annular Dark Field
HRTEM	High-resolution Transmission Electron Microscopy
JEMS	Java Electron Microscopy Software
Labiomat	Laboratório de Biomateriais
LME	Laboratório de Microscopia Eletrônica
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
MS	Mass Spectroscopy
SAED	Selected Area Electron Diffraction
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy
TEM	Transmission Electron Microscopy
XRD	X-Ray Diffraction

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iv
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE SIGLAS	viii
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 1	3
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E OBJETIVOS	3
1.1 ASPECTOS GERAIS DA HIDROXIAPATITA	3
1.1.1 SUBSTITUIÇÕES IÔNICAS	3
1.1.2 MECANISMOS DE CRISTALIZAÇÃO: FASES PRECURSORAS	6
1.2 CARACTERIZAÇÃO ULTRAESTRUTURAL DE FOSFATOS DE CÁLCIO POR HRTEM: UM RESUMO DE TRABALHOS JÁ REALIZADOS	8
1.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	15
1.3.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE ALTA RESOLUÇÃO	16
1.3.1.1 INTERPRETAÇÃO DAS IMAGENS DE ALTA RESOLUÇÃO	21
1.4 OBJETIVOS	26
CAPÍTULO 2	27
MÉTODOS EXPERIMENTAIS	27
2.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS	27
2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	28
2.2.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (XRF)	28
2.2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (XRD)	28
2.2.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	29

2.2.4 DESSORÇÃO TERMO-PROGRAMADA, TPD, ASSOCIADA À ESPECTROSCOPIA DE MASSAS (MS)	29
2.2.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE ALTA RESOLUÇÃO (HRTEM)	29
CAPÍTULO 3	33
RESULTADOS E DISCUSÃO	33
ESTUDO POR HRTEM DE NANOPARTÍCULAS DE HIDROXIAPATITA	33
3.1 HIDROXIAPATITAS SINTETIZADAS A TEMPERATURA FISIOLÓGICA	33
3.1.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURAL	33
3.1.2 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA	35
3.1.2.1 ORIENTAÇÃO DA CÉLULA UNITÁRIA DA HA	40
3.2 HIDROXIAPATITA COM BAIXO GRAU DE CRISTALINIDADE	42
3.2.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURAL	42
3.2.2 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA	43
3.3 NANOPARTÍCULAS DE HIDROXIAPATITA: UM MODELO DE SUPERFÍCIE NA DIREÇÃO PREFERENCIAL DE CRISTALIZAÇÃO	52
3.3.1 APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE RECONSTRUÇÃO POR SÉRIE FOCAL	52
3.3.2 MODELO DE SUPERFÍCIE DA HA	54
CAPÍTULO 4	58
RESULTADOS E DISCUSÃO	58
ESTUDO POR HRTEM DE NANOPARTÍCULAS DE CARBONATO HIDROXIAPATITA	58
4.1 CARBONATO HIDROXIAPATITA COM ALTO GRAU DE CRISTALINIDADE	58
4.1.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E DE ESTRUTURAL	58
4.1.2 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA	60
4.2 CARBONATO HIDROXIAPATITA EM DIFERENTES ETAPAS DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO	66
4.2.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURAL	66
4.2.2 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA	69
4.2.2.1 CARBONATO HIDROXIAPATITA NA FASE ANTERIOR À	

CRISTALIZAÇÃO	70
4.2.2.2 CARBONATO HIDROXIAPATITA NO INÍCIO DA CRISTALIZAÇÃO	72
4.2.2.3 CARBONATO HIDROXIAPATITA COM 2 HORAS DE ENVELHECIMENTO	97
CAPÍTULO 5	100
COMENTÁRIOS E CONCLUSÕES FINAIS	100
REFERÊNCIAS	104
APÊNDICE A	113
DETALHES SOBRE O PROCESSAMENTO E A INDEXAÇÃO DE IMAGENS	113
A.1 PROCESSAMENTO E INDEXAÇÃO	113
A.2 PARÂMETROS DAS SIMULAÇÕES DAS IMAGENS DA ALTA RESOLUÇÃO ..	115
APÊNDICE B	119
ARQUIVOS DO JEMS CONTENDO OS PARÂMETROS CRISTALOGRAFICOS DAS ESTRUTURAS CRISTALINAS AVALIADAS	119
APÊNDICE C	
DISTÂNCIAS INTERPLANARES DE ALGUNS FOSFATOS DE CÁLCIO	136

INTRODUÇÃO

A estrutura cristalina dos tecidos calcificados caracteriza-se como Hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HA), de estrutura hexagonal, e que pode ser sintetizada por diferentes métodos de preparação. Fenômenos físicos, químicos e biológicos que acontecem na formação dessa fase mineral podem ser modelados em experimentos que envolvam apatitas sintéticas. O processo de cristalização dessas estruturas ainda não está completamente determinado. Apesar dos trabalhos já efetuados, pouco ainda se conhece sobre as características ultraestruturais desses nanocristais. A razão principal está ligada às limitações das técnicas de caracterização em fornecer informações cristalográficas destas estruturas com dimensões inferiores a 10 nm. A microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM, *High-resolution Transmission Electron Microscopy*) é uma técnica que permite resolver estruturas cristalinas dessas dimensões, mas apresenta várias limitações na análise ultraestrutural da HA.

Este biomaterial é muito sensível à interação com o feixe de elétrons; isto significa que, a estrutura cristalina da HA pode ser danificada e/ou modificada rapidamente pelo mesmo processo de medida. Para diferenciar as fases já presentes nas nanopartículas daquelas provavelmente induzidas pelo feixe de elétrons, se avaliaram várias estruturas cristalinas. Esse conjunto abarcou fases precursoras e produtos de reação ou de decomposição estrutural assim como as estruturas finalmente precipitadas.

O objetivo desta tese foi utilizar as vantagens da técnica HRTEM, para estudar os processos de cristalização de nanopartículas de hidroxiapatita e carbonato hidroxiapatita, sintetizadas com diferentes graus de cristalinidade e a diferentes temperaturas de síntese. Nos concentramos em dar resposta a questões primordiais tanto da técnica como do sistema em si: Podemos determinar a presença ou não de fases precursoras da hidroxiapatita? Qual a natureza dessa fase? Pode-se determinar a evolução de fase amorfa e outras fases cristalinas durante a nucleação da HA? Qual o modelo cristalográfico destas nano-apatitas?

Este tese foi estrutura da seguinte forma: O primeiro capítulo contém informações gerais da hidroxiapatita, assim como os principais resultados da aplicação da HRTEM na análise da HA, e os princípios teóricos básicos da microscopia eletrônica de transmissão, especialmente de alta resolução. No segundo capítulo são descritos as condições de síntese e de caracterização das diferentes amostras. Nos capítulos três e quatro são expostos os principais resultados obtidos na análise das nanopartículas de hidroxiapatita e carbonato hidroxiapatita respectivamente. As conclusões deste trabalho são apresentadas no

quinto capítulo. Foram anexados diferentes apêndices, onde se mostra de forma esquemática, os processos de análise aplicados no tratamento de dados obtidos por HRTEM. Como convenção, utiliza-se as siglas em inglês para designar tanto as técnicas de caracterização como os métodos e tratamento de dados usados.

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E OBJETIVOS

1.1 ASPECTOS GERAIS DA HIDROXIAPATITA

Os tecidos calcificados como ossos e dentes são formados por uma fase orgânica, a base de fibras de colágeno, e uma fase inorgânica, que se deposita nos *gaps* entre as fibras de colágeno (LEGEROS, 1991; ELLIOT, 1994; MURUGAN, 2005). A fase mineral, denominada Apatita Biológica, tem uma estrutura cristalográfica e composição química caracterizadas como Hidroxiapatita (HA, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), apresentando substituições iônicas, em pequenas traças, nos sítios cristalográficos ocupados pelos cálcios, fosfatos e hidroxilas (MURUGAN, 2005). A partir da Apatita sintética, podem ser estudadas e modeladas tanto as influências que têm cada uma das substituições iônicas assim como a influência de diferentes tipos de biomoléculas na nucleação, cristalização e estrutura da HA biológica.

1.1.1 Substituições iônicas

Os cálcios, fósforos e hidroxilas podem ser substituídos por outros cátions e ânions, que dependendo de suas concentrações e natureza, influenciam diretamente as propriedades do mineral. Nos sítios do Ca^{2+} podem ser introduzidos pequenas quantidades de sódio (Na^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), potássio (K^+), estrôncio (Sr^{2+}), chumbo (Pb^{2+}), zinco (Zn^{2+}), ferro (Fe^{2+}), cádmio (Cd^{2+}), cobre (Cu^{2+}), bário (Ba^{2+}), manganês (Mn^{2+}), cobalto (Co^{2+}), níquel (Ni^{2+}), estanho (Sn^{2+}). No sítio do fosfato observa-se a mais importante substituição iônica da HA biológica em relação ao teor encontrado. O carbonato (CO_3^{2-}) substitui parcialmente o fosfato numa porcentagem da ordem de 13%, que é muito maior que todas as outras substituições iônicas (<1%). No sítio do fosfato podem achar-se também pequenas concentrações de fosfato de hidrogênio (HPO_4^{2-}) e vanadato (VO_4^{3-}). Já no sítio da hidroxila acham-se flúor (F^-), cloro (Cl^-), bromo (Br^-) e novamente CO_3^{2-} . A substituição do fosfato pela hidroxila é conhecida como Tipo A, e a do fosfato pelo carbonato como Tipo B. Esta última substituição induz a vacâncias nos sítios do Ca^{2+} e da OH^- , para compensar a carga eletrônica total da célula unitária. Isto expressa-se como $\text{Ca}_{10-x}[(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x](\text{OH})_{2-x}$, com $0 \leq x \leq 2$ (REY, 2007).

O carbonato do Tipo B pode localizar-se em quatro sítios do fosfato (ver Figuras 1.1a – 1.1d). Resultados de refinamentos Rietveld de difração de raios-X e de nêutrons, assim como por caracterizações utilizando luz infravermelho polarizada, indicam que o CO₃ tem uma alta probabilidade de ocupar os sítios das faces inclinadas (Figura 1.1a) e as duas faces paralelas ao eixo c (Figura 1.1d) (WILSON, 2004).

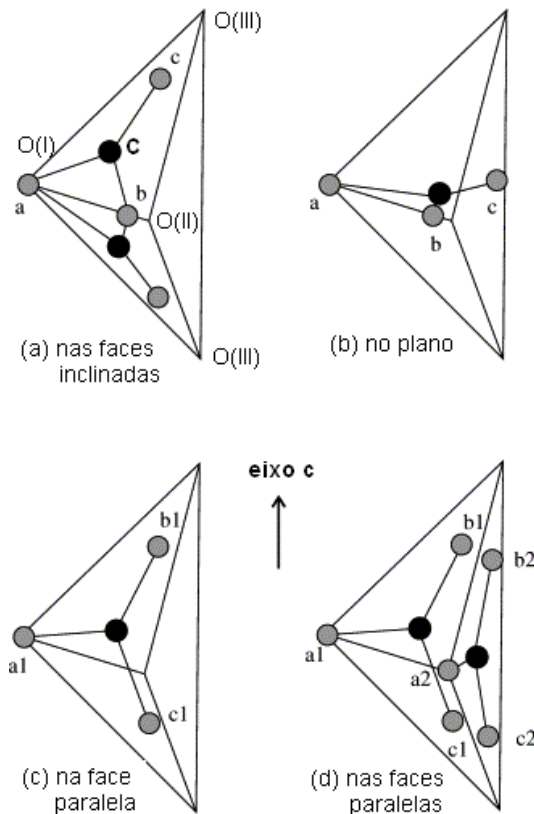


Figura 1.1 Desenhos das possíveis posições do CO₃ no tetraedro do fosfato: (a) nas faces inclinadas, (b) no plano perpendicular ao eixo c, (c) em uma das caras paralelas ao eixo c, (d) nas duas caras paralelas ao eixo c. Figura adaptada de (WILSON, 2004).

A estrutura cristalina da HA sintética tem simetria hexagonal, descrita pelo grupo espacial P6₃/m (ou 176), com parâmetros de rede a=9.432 Å e c=6.881 Å (Kay, 1964). A HA representa-se melhor como Ca(I)₄²⁺Ca(II)₆²⁺[PO(I)O(II)O(III)₂]₆³⁻(OH)₂⁻; onde quatro cálcios alinham-se ao longo do eixo c, conhecido como canal I, e seis ficam dispostos formando dois triângulos ao longo do eixo c em ¼ e ¾, cuja projeção no plano ab formam figuras hexagonais, definindo um espaço cristalográfico conhecido como canal II, onde localizam-se

as hidroxilas (ver Figura 1.2a e 1.2b). As posições fracionais dos elementos químicos da HA, assim como suas multiplicidades e fator de ocupação são descritos na Tabela 1.1:¹

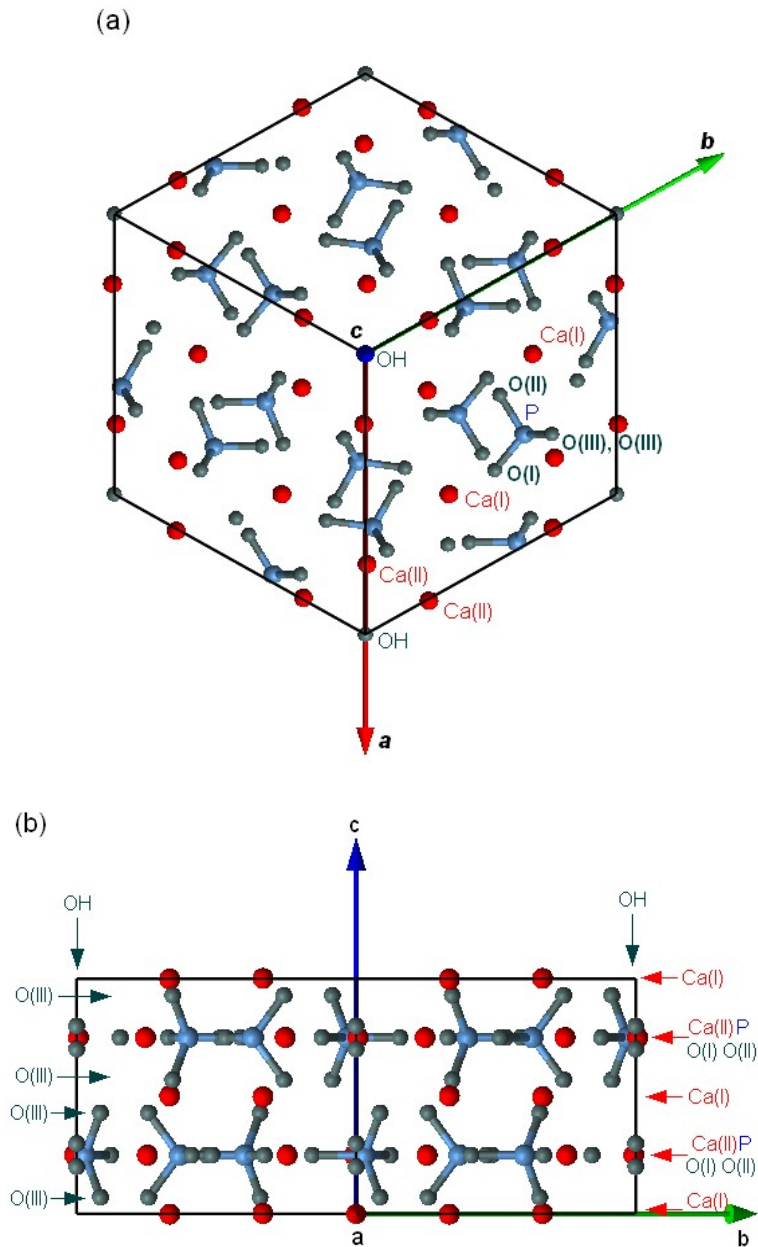


Figura 1.2 (a) Célula unitária da HA vista ao longo da direção [0001], mostrando as posições relativas dos diferentes elementos químicos. Os átomos de cálcio aparecem em vermelho, os fósforos em azul e os oxigênios em cinza. (b) Célula unitária da HA vista ao longo da direção [2-1-10].

¹ Dados obtidos do refinamento Rietveld da difração de nêutrons (Kay, 1964).

Tabela 1.1 Posições atômicas fracionais x , y , z dos diferentes elementos que compõem a estrutura cristalina da HA, mostrando as posições de Wyckoff e o fator de ocupação.

Simbolo	Wyckoff	x	y	z	Ocupação
Ca(I)	4f	1/3	2/3	0.0014	1/3
Ca(II)	6h	0.2466	0.9931	1/4	1/2
O(I)	6h	0.3283	0.4846	1/4	1/2
O(II)	6h	0.5876	0.4652	1/4	1/2
O(III)	12i	0.3433	0.2579	0.0705	1
P	6h	0.3982	0.3682	1/4	1/2
O	4e	0.0	0.0	0.2008	0.1667
H	4e	0.0	0.0	0.0617	0.1667

A célula unitária da HA tem os seguintes elementos de simetria:

- Um plano imagem em $z=1/4$,
- um eixo de parafuso na origem da cela unitária,
- três eixos de parafuso,
- dois eixos de rotação imprópria a $(1/3, 2/3, z)$ e $(2/3, 1/3, z)$.

1.1.2 Mecanismos de cristalização: Fases precursoras

Os mecanismos de cristalização da fase HA ainda não estão completamente desvendados. Nesta linha, são propostas duas possibilidades para formação final da fase cristalina da HA. De um lado, a HA pode-se cristalizar diretamente de uma fase amorfa de fosfato de cálcio (ACP, *Amorphous Calcium Phosphate*) (LEGEROS, 1991; ELLIOT, 1994; KANZAKI, 2001; YIN, 2003). Do outro lado, a HA seria uma fase final de conformação cristalina, mais estável, devida à saída da água da estrutura do octacálcio fosfato (OCP, $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), que se formaria nos instantes iniciais de cristalização e que teria como produto de reação ou decomposição à HA (BROWN, 1987; ELLIOT, 1994; GRAHAM, 1996). A formação ou não de uma fase cristalina precursora depende muito das condições de mineralização, principalmente do valor do pH do meio reacional (JOHNSON, 1992). Assim, outros fosfatos de cálcios, a parte do OCP, como a Brushita ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e o β – tricálcio fosfato (β -TCP, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) podem ser achados como precursores da fase HA, principalmente

na formação de calcificações patológicas, onde o pH do meio é muito ácido.

O OCP tem simetria triclinica, descrita pelo grupo de simetria P -1 (ou 2), com parâmetros de rede $a=19.87 \text{ \AA}$, $b=9.63 \text{ \AA}$ e $c=6.87 \text{ \AA}$ (LEGEROS, 1991). A estrutura do OCP está formada pela alternância de camadas de estrutura apatita e camadas de água, como se observa na Figura 1.3.

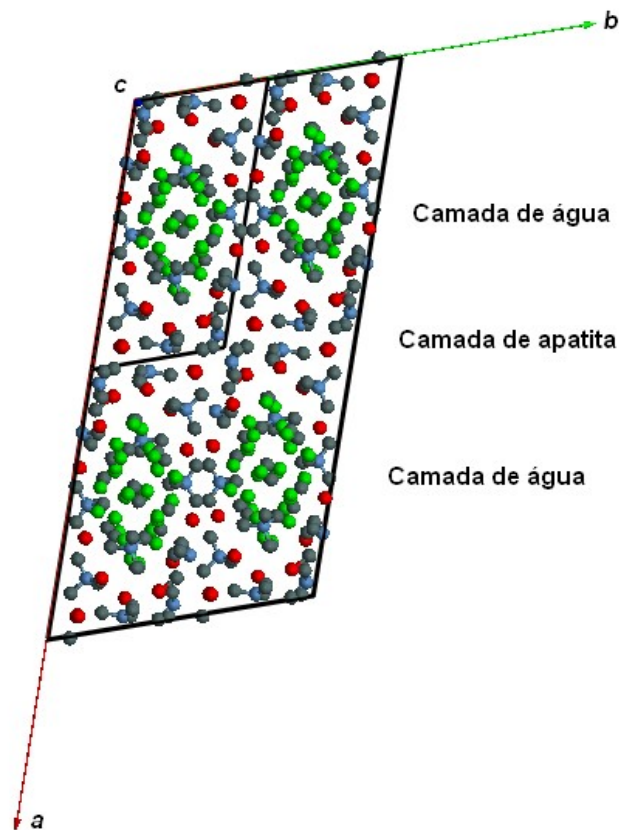


Figura 1.3 Estrutura cristalina do OCP, mostrando a alternância das camadas de água e apatita. Os átomos de cálcio aparecem em vermelho, os fósforos em azul, os oxigênios em cinza, e os hidrogênios em verde. São mostradas quatro células unitárias.

1.2 CARACTERIZAÇÃO ULTRAESTRUTURAL DE FOSFATOS DE CÁLCIO POR HRTEM: UM RESUMO DE TRABALHOS JÁ REALIZADOS

A estrutura cristalina de alguns fosfatos de cálcio tem sido já acessada por HRTEM. A hidroxiapatita, por ser a estrutura mais próxima à fase inorgânica dos tecidos calcificados, sua análise por HRTEM é mais predominante. A Tabela 1.2 mostra uma classificação do tipo de estruturas que tem sido avaliadas por HRTEM até a data. Estas estruturas foram divididas segundo sua origem e sua aplicação em biológicas, sintéticas, compósitos e filmes finos, com substituições iônicas e de testes *in vivo* e *in vitro*.

O tamanho das partículas observadas por microscopia eletrônica é um fator físico que influi no tipo de imagem obtida por HRTEM. No estudo de partículas com tamanhos micrométricos ou monocristais, observam-se facilmente eixos de zona de alta simetria (ver Figura 1.4) (TOHDA, 1995; JOKIĆ, 2010; ZHANG, J., 2010), em quanto que com partículas menores, a imagem dos domínios cristalinos apresenta-se geralmente em condição de dois feixes (ver Figura 1.5 e seção 1.3.1). Esta condição permite só determinar os espaçamentos interplanares dos planos da rede cristalina.

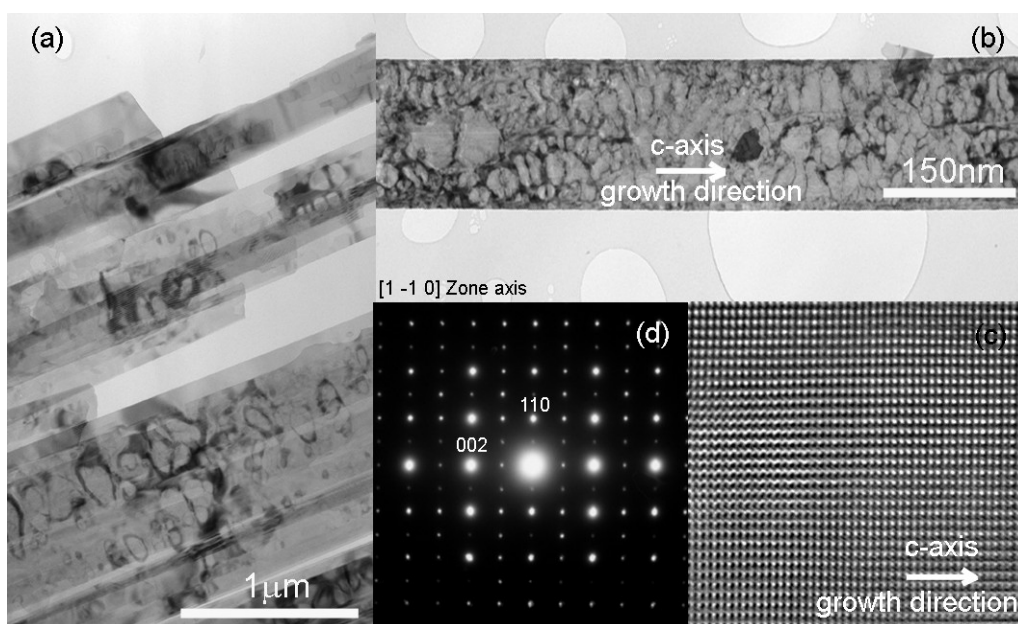


Figura 1.4 Imagens de TEM de *bigodes* de HA obtidos por método hidrotérmico (a-b), com sua respectiva imagem por HRTEM (c), e SAED ao longo do eixo de zona [1-10] (d). Figura adaptada de (JOKIĆ, 2010).

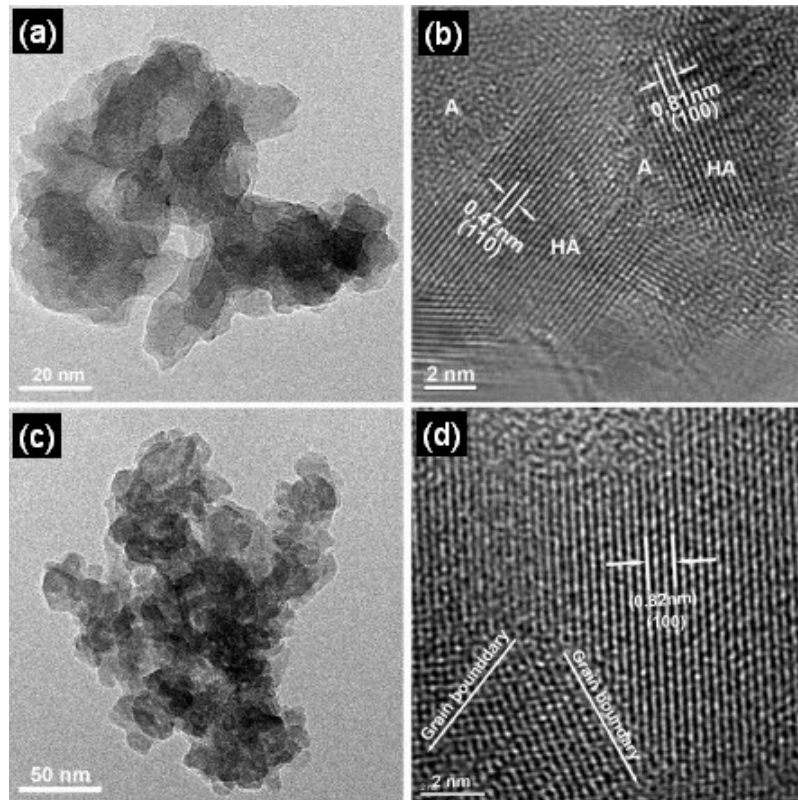


Figura 1.5 Imagens por TEM e HRTEM de uma HA com 10% de teor de Mg (a-b), e de uma HA com 15% de teor de Mg (c-d). O teor de Mg influi na morfologia e no grau de cristalinidade das partículas. Figura adaptada de (REN, 2010).

Tabela 1.2 Tipos de aplicações e estruturas avaliadas por HRTEM.

Aplicações da HRTEM no estudo de fosfatos de cálcio	Referências
<p>a) Avaliação ultraestrutural de fosfatos de cálcio:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Biológicos - Sintéticos (após a síntese): <ul style="list-style-type: none"> • OCP • HA - Compósitos: <ul style="list-style-type: none"> • nanotubos de carbono • surfactantes • Biomoléculas - Revestimentos ou filmes finos 	<ul style="list-style-type: none"> - (FEATHERSTONE, 1979; BODIER-HOULLÉ, 1997; BODIER-HOULLÉ, 1998; BARRY, 2007; JANTOU-MORRIS, 2009; OKUDA, 2009) - (XIN, 2006; SUVOROVA, 1999 a; SUVOROVA, 2001) - (McLEAN, 1969; SUVOROVA, 1999 b; SUVOROVA, 2000; SUVOROVA, 2001; SUVOROVA, 2001; SUVOROVA, 2004; SUVOROVA, 2006; REYES-GASGA, 2009; JOKIĆ, 2010; ZHANG, H., 2010) - (CHEN, 2006; LAHIRI, 2010) - (ZHANG, J., 2010; LI, 2008) - (HU, 2006; PALAZZO, 2009; KLINKAEWNARONG, 2010) - (NISTOR, 2004; CHENG, 2005; HU, 2006; CHEN, 2006; PANG, 2007; YANG, 2009)
<p>b) Avaliação dos efeitos das substituições iônicas (especificamente na HA):</p> <ul style="list-style-type: none"> - Ga - F - Zn - Si - Mg - CO₃ - Eu e Gd 	<ul style="list-style-type: none"> - (CUISINIER, 1992) - (TOHDA, 1995; CHENG, 2005) - (REN, 2009) - (PORTER, 2004; PORTER, 2006) - (REN, 2010) - (NELSON, 1983; CUISINIER, 1992; CUISINIER, 1995) - (ASHOKAN, 2010)
<p>c) Aplicações <i>in vivo</i>:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Precipitados sobre implantes de fosfatos de cálcio - Testes de atividade: <ul style="list-style-type: none"> • Demineralização do implante. 	<ul style="list-style-type: none"> - (HEMMERLÉ, 1997; CHEN, 2004; PORTER, 2004; SAHAI, 2005; XIN, 2008) - (PORTER, 2003; CHEN, 2004; PORTER, 2006)
<p>d) Estruturas precipitadas <i>in vitro</i>:</p>	<ul style="list-style-type: none"> (HU, 2006; WANG, 2006; ARCOS, 2010; DONG, 2010)

As primeiras aplicações da HRTEM no estudo dos fosfatos de cálcio se remontam ao estudo de apatitas biológicas no final dos anos 70, fazendo uma comparação direta com apatitas sintéticas. Distinguiu-se já nessa época a diferença estrutural entre ambos os materiais por HRTEM (FEATHERSTONE, 1979). As estruturas sintéticas, mais limpas em termos de substituições iônicas e mais cristalinas que suas análogas biológicas, são excelentes modelos estruturais. É por isso que é de grande importância biológica, química e estrutural o estudo de substituições iônicas na estrutura da HA sintética e as análises por HRTEM. Posteriores estudos mostraram que as substituições iônicas reduzem o grau de cristalinidade e o tamanho das partículas (REN, 2009; REN, 2010), modificam tanto os parâmetros de rede como a morfologia, induzem e aumentam os defeitos estruturais, o que leva a um incremento do grau de dissolução do implante, favorecendo à concentração de íons por volta do implante para a formação de novo osso (PORTER, 2004; PORTER, 2006).

Outra das aplicações importantes dos fosfatos de cálcio são os revestimentos ou filmes finos, aumentando a funcionalidade dos materiais para aplicações de carga. As interfaces entre as fases depositadas e os substratos, depois da preparação assim como em aplicações *in vivo* e *in vitro*, são tipicamente analisadas por HRTEM, para determinar as propriedades ultraestruturais das fases depositadas e precipitadas, avaliando-se a morfologia fina e as orientações relativas entre as fases, e complementada com a análise da distribuição composicional ao longo da seção transversal, e que determina a forma como essas fases se cristalizam e crescem.

A observação a nível nanométrico do processo de mineralização, em aplicações *in vivo*, permite determinar a estrutura da fase precipitada sobre os enxertos. As imagens de alta resolução mostram que as novas estruturas precipitadas cristalizam exibindo o mesmo eixo de zona que do substrato, indicando que o enxerto serve de ponto de nucleação e de orientação estrutural das novas estruturas biomineralizadas (HEMMERLÉ, 1997).

A HRTEM tem sido aplicada também no estudo de estruturas sintetizadas em presença de biomoléculas como colágeno (HU, 2006), assim como diferentes tipos de amino ácidos (PALAZZO, 2009), e outros compósitos, determinando a orientação relativa entre as diferentes fases (LAHIRI, 2010). Os compósitos tornam-se cada vez mais complexos graças à implementação de novos métodos de preparação de materiais. É o caso de revestimentos de ligas metálicas com materiais bifásicos de fosfato de cálcio e moléculas naturais (HU, 2010).

Uma grande quantidade dos trabalhos observados na literatura utilizam a HRTEM como técnica complementar de caracterização de fosfatos de cálcio. Nesses casos, a informação que é obtida e a interpretação das imagens de alta resolução não é muito profunda.

Existem exceções nos quais a técnica de HRTEM, envolvendo obtenção e interpretação de imagens, é utilizada chegando até a borda de seus limites para este sistema. A Tabela 1.3 mostra o tipo de informação e o tipo de métodos que são aplicados na análise dos fosfatos de cálcio de forma geral.

O processamento de imagens de alta resolução de fosfatos de cálcio, em muitos trabalhos, centra-se na determinação dos espaçamentos interplanares ou franjas de intensidade, determinando-se por este método o crescimento preferencial das partículas biológicas e sintéticas.

Uma consequência direta da própria técnica é a observação direta do grau de cristalinidade do sistema. Isto é permite identificar defeitos estruturais (BODIER-HOULLÉ, 1997; WANG, 2006; PORTER, 2006; ASHOKAN, 2010), assim como a influência do feixe de elétrons com o tempo de exposição (XIN, 2006; REYES-GASGA, 2009). A superfície das nanopartículas pode também ser observada e estudada; só que os trabalhos nesse sentidos são realmente escassos (SATO, 2002). Pelas análises de imagens de monocristais de HA por HRTEM foram indicados os PO_4 e os Ca (II) como as posições atômicas mais externas da fase (10-10) da HA. Complementarmente, com a microscopia de força atômica, foi determinada as posições atômicas dos vértices dos triângulos como superfície mais externa da mesma fase (SATO, 2000).

A diferenciação de fases cristalinas estruturalmente muito próximas como o OCP e a HA, coexistentes numa região de alguns quantos nanômetros, é facilmente observada por imagens de HRTEM. A determinação das orientações relativas entre elas, dá ideias sobre os mecanismos de nucleação e crescimento de cristais (CHEN, 2007); mas os métodos que se aplicam para a observação de um precursor da HA como ACP e OCP, ainda são escassos e reduzem-se à avaliação dos primeiros estágios de formação óssea em aplicações in vivo (XIN, 2008) e em processos propriamente biológicos (BODIER-HOULLÉ, 1998). Fases precursoras como o OCP são mais facilmente identificados em grandes cristais que em pequenos cristais (XIN, 2008; BODIER-HOULLÉ, 1998), devido principalmente às suas cinéticas de transformação diferentes (BODIER-HOULLÉ, 1998); onde cristais grandes apresentam cinéticas mais lentas. A análise ultraestrutural da fase remineralizada sobre substratos de vidros bioativos imersos em SBF (*Simulated Body Fluid*), mostra uma evolução estrutural ao longo do tempo de imersão, $\text{ACP} \rightarrow \text{OCP} \rightarrow \text{CHA}$ deficiente em cálcio (ARCOS, 2010).

O desafio é completar as evidências experimentais a partir de estudos com sistemas sintéticos, que servem de modelos simples e aproximados, com suas propriedades estruturais facilmente programadas através da manipulação de seus parâmetros de síntese.

Tabela 1.3 Aspectos gerais obtidos nas aplicações da HRTEM na avaliação de fosfatos de cálcio.

Aspectos determinados na aplicação da HRTEM na caracterização de fosfatos de cálcio.	Referências
a) Medição das franjas de intensidade ou espaçamentos interplanares da rede cristalina.	(TOHDA, 1995; CHENG, 2005; NISTOR, 2005; SAHAI, 2005; CHEN, 2006; HU, 2006; WANG, 2006; BARRY, 2007; JANTOU-MORRIS, 2009; PALAZZO, 2009; YANG, 2009; KLINKAEWNARONG, 2010; REN, 2009; REN, 2010; ZHANG, H.; ZHANG, J., 2010)
b) Comprovação do crescimento preferencial de partículas e determinação de orientações relativas entre fases cristalinas: <ul style="list-style-type: none"> - sintéticas - biológicas - em aplicações in vivo 	<ul style="list-style-type: none"> - (SUVOVA, 1999 b; SUVOVA, 2000; WANG, 2006; CHEN, 2007; ZHANG, J., 2010; JOKIĆ, 2010; ZHANG, H., 2010) - (BARRY, 2007) - (HEMMERLÉ, 1997; CHEN, 2004)
c) Observação do grau de cristalinidade.	(PORTER, 2003; REN, 2009; REN, 2010; OKUDA, 2009)
d) Reporte de observações de defeitos estruturais.	(BODIER-HOULLÉ, 1997; WANG, 2006; PORTER, 2006; ASHOKAN, 2010)
e) Indexação das FFT.	A maioria.
f) Diferenciação de fases cristalinas coexistentes numa região de alguns quantos nanômetros. - OCP e HA.	- (SUVOVA, 1999 a; SUVOVA, 2001; XIN, 2006; XIN, 2008)
g) Influência do feixe de elétrons: <ul style="list-style-type: none"> - Transformações de fase in situ (OCP em HA) - Dano estrutural - Recristalização in situ 	<ul style="list-style-type: none"> - (XIN, 2006) - (XIN, 2006; REYES-GASGA, 2009) - (REYES-GASGA, 2009)
h) Fases precursoras. <ul style="list-style-type: none"> - Reporte da presença de fases precursoras (OCP): <ul style="list-style-type: none"> • Em material biológico • Em aplicações in vivo • Em aplicações in vitro • Em material sintético - Estudo das fases precursoras 	<ul style="list-style-type: none"> - (BODIER-HOULLÉ, 1998) - (XIN, 2008) - (ARCOS, 2010) - — - —
i) Simulação das imagens de alta resolução.	(McLEAN, 1969; BODIER-HOULLÉ, 1997; HEMMERLÉ, 1997; SUVOVA, 1999 b; SUVOVA, 2000; SUVOVA, 2001; SUVOVA, 2001; NISTOR, 2005; XIN, 2006; SUVOVA, 2004; SUVOVA, 2006; BIGGEMANN, 2008)

Existem vários métodos de análises quantitativas para tratar as imagens de alta resolução (TIZIE, 2008) (ver Tabela 1.4). Estes baseiam-se na implementação de algoritmos que permitem obter informações de grandezas que estão diretamente relacionadas com as imagens de alta resolução. Como veremos na seção, a reconstrução por série focal baseia-se na reconstrução de uma função de onda complexa, com fase e amplitude, na superfície do amostra, a partir de um conjunto de imagens obtidas a diferentes defocus, sem fazer a convolução com a função de transferência de contraste, corrigindo a aberração da objetiva, melhorando a resolução e aumentando o limite de informação do microscópio. Por CELFA e GPA é possível relacionar mudanças dos parâmetros de rede quantificados com a composição química do material. Já por *Chemical Mapping* e QUANTITEM é possível quantificar variações na distribuição de intensidades e relacioná-las com mudanças na composição química, estrutura, espessura e tensões internas. A aplicação destes métodos é bastante restrito, principalmente porque os parâmetros de rede dos fosfatos de cálcio têm uma dependência muito forte com a composição química das estruturas.

Tabela 1.4 Métodos quantitativos aplicados na análise de imagens de alta resolução de fosfatos de cálcio.

Análises quantitativas de imagens de HRTEM de fosfatos de cálcio (HA)	Referências
a) Reconstrução por série focal.	(BIGGEMANN, 2008)
b) CELFA (<i>Composition Evaluation by Lattice Fringe Analysis</i>)	- —
c) Análise da fase geométrica (GPA, <i>Geometric Phase Analysis</i>)	- —
d) <i>Chemical Mapping</i> e QUANTITEM	- —

1.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM, *Transmission Electron Microscopy*) é uma técnica de caracterização de materiais única, já que combina diferentes técnicas de análise cristalográfica e espectroscópica, assim como de geração de imagens, da mesma região de uma amostra (<100 nm de espessura) ao ser *iluminada* com elétrons.

No TEM é utilizado um feixe de elétrons para resolver estruturas de dimensões nanométricas devido as suas propriedades particulares tais como: i) carga e massa que lhe permite interagir facilmente com a matéria, induzindo a geração de diferentes tipos de sinais eletromagnéticos nessa interação, e ii) sua dualidade quântica, que lhes atribui um comprimento de onda (λ) muito pequeno. Portanto, as propriedades de um feixe de elétrons possibilita que características cristalográficas e químicas dos materiais a níveis nanoscópicos sejam estudadas.

Os elétrons são obtidos a partir de fontes na forma de pontas muito finas, fabricadas com materiais com baixa função trabalho (quantidade de energia mínima necessária para extraí-los do material), como tungstênio ou hexaboreto de lantânio (LaB6), e acelerados a altas energias para fazê-los interagir com as amostras a serem analisadas.

O poder de resolução para um sistema de geração de imagens está definida pela capacidade que tem de distinguir dois pontos de um objeto formando uma imagem deles, onde seus centros de intensidade não se superponham mais do que a metade de seus diâmetros (Notas de curso de microscopia eletrônica de transmissão, Unicamp 2009). O TEM melhorou numa ordem de 1000 vezes a resolução espacial que se atinge com os microscópios óticos, ao utilizar elétrons como irradiação para observar materiais. Nos microscópios óticos o poder de resolução é da ordem de 300 nm, quando utiliza-se um $\lambda = 550$ nm, que corresponde a luz verde. O espectro visível compreende comprimentos de onda de 700 a 400 nm. Já num TEM atingem-se valores muito mais pequenos para os λ dos elétrons, por exemplo 0.0025 nm, a partir de uma voltagem de aceleração de 200 kV, dando um poder de resolução da ordem de 0.1 nm (1 Å). O valor de λ dos elétrons tem uma dependência inversamente proporcional ao valor da energia utilizada para obtê-los e acelerá-los; assim, a maior voltagem de aceleração, menor seu comprimento de onda, o que melhora o poder de resolução.

Os elétrons não são observado diretamente. As imagens geradas pelos elétrons, depois interagirem e atravessarem a amostra, são observadas diretamente numa tela constituída de um material com propriedades de fluorescência. Essas imagens podem ser registradas na emulsão de negativos fotográficos especiais para TEM, ou podem ser adquiridas utilizando

uma câmera CCD (*Charge-Coupled Device*) e digitalizadas através de scripts computacionais. As imagens dos objetos são constituídas por diferentes intensidades ou tons monocromáticos; onde a diferença de intensidades entre duas regiões de mesma imagem é o que se define como *contraste* (Williams, 2009), que é muito importante porque ele traz informações diretas das propriedades cristalográficas do material.

1.3.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução

A microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM, *High-Resolution Transmission Electron Microscopy*) é uma técnica específica do TEM, dedicada à formação de imagens com resoluções espaciais da ordem de 1 Å, mostrando diretamente da estrutura cristalina do material. Essas imagens são formadas por fenômenos de interferência das funções de onda dos elétrons quando interagem com a rede cristalina do material. A Figura 1.6 mostra o tipo de imagem típica a alta resolução. Nesta imagem, a estrutura cristalina do material é projetada em duas dimensões e reconhecida como o padrão de interferência de máximos e mínimos, franjas brancas e escuras, ou pontos brancos e escuros, que representam cristalograficamente colunas atômicas e não átomos. Este tipo de imagem gera-se a partir de um *contraste de fase*.

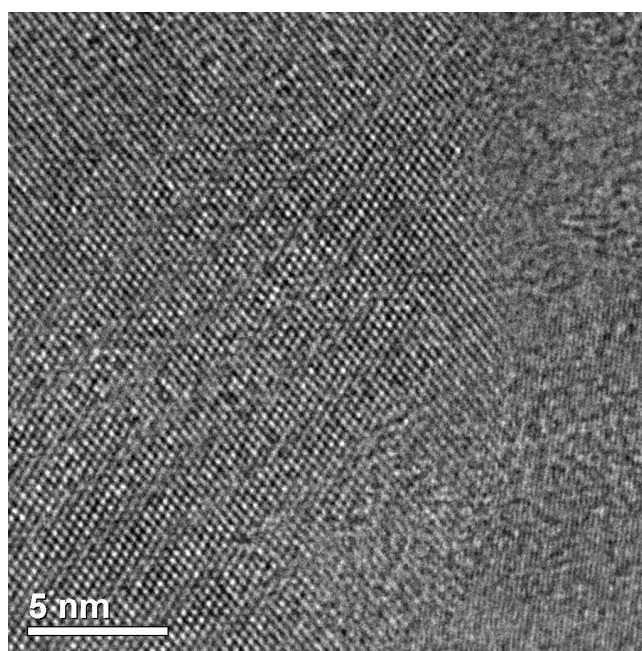


Figura 1.6 Imagem de alta resolução obtida no TEM-HR (JEOL 3010).

Existem quatro tipos de contrastes com os quais são formadas as imagens em um TEM: contraste de massa-espessura, contraste por difração, contraste por número atômico (Z), e contraste de fase (HRTEM). Na formação de imagens por *contraste de massa-espessura*, coloca-se uma abertura da objetiva no plano focal da lente objetiva (ver Figura 1.7), para obstruir os feixes que foram espalhados a ângulos maiores pelas partes da amostra mais grossas ou de maior densidade de massa; aparecendo estas regiões menos intensas ou um pouco mais escuras no perfil de intensidades, que aquelas regiões mais finas ou de menor densidade de massa, que espalharam menos ou tiveram menos interações com o feixe de elétrons, graças a um menor caminho livre médio.

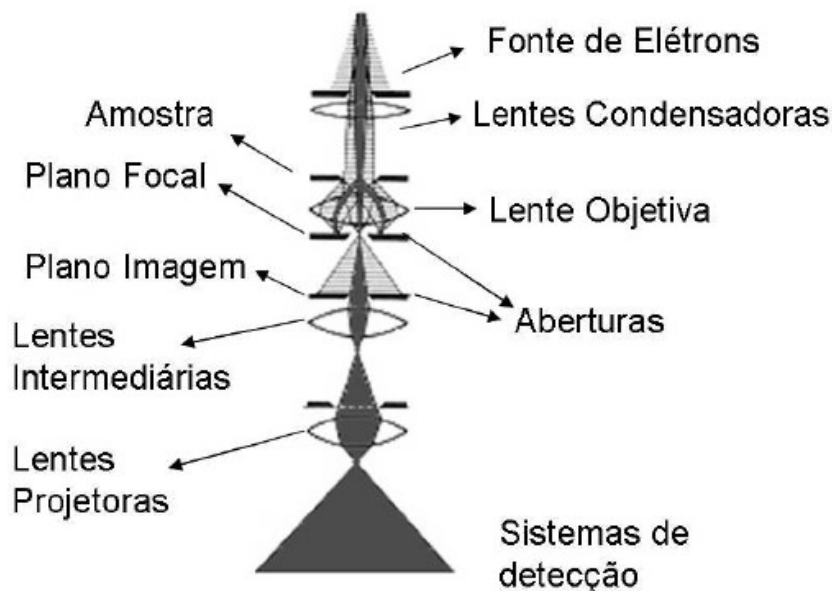


Figura 1.7 Diagrama mostrando os principais componentes de um TEM e da trajetória dos elétrons; adaptada de (TIZEI, 2008).

Numa imagem formada pelo *contraste de difração* distinguem-se regiões que estão em condição de difração daquelas que não estão nesta condição. Ao filtrar um único feixe difratado, do padrão de difração com a abertura da objetiva, são formadas as imagens de campo claro (BF, *bright field*) ou campo escuro (DF, *dark field*) (ver Figura 1.8a), seja ele o transmitido ou um difratado respectivamente. Este tipo de imagem tem maior aplicabilidade no estudo de discordâncias e defeitos estruturais.

Uma forma de maximizar um dos contrastes - o *contraste de Z* - é coletar os elétrons espalhamentos elasticamente em ângulos muito grandes ($>3^\circ$). Nessas condições, a coerência das ondas vai se perdendo e o efeito de difração diminui. Regiões com peso atômico grande, isto é, fator de espalhamento atômico maior, vão espalhar a ângulos maiores. Assim, o sinal coletado é proporcional ao número atômico, podendo-se até quantificar e determinar o número de átomos por coluna atômica. Tanto a técnica como o detector utilizado para coletar os elétrons são chamados de HAADF (*High Angular Anular Dark Field*).

O *contraste de fase* seria aquele tipo de contraste observado nas imagens de alta resolução; onde diferentes ondas difratadas, com uma diferença de fase relativa entre elas, interferem construtiva e destrutivamente formando um padrão de interferência, que seria propriamente a imagem de alta resolução. As ondas são difratadas pela rede cristalina do material, orientada ao longo de um eixo de zona particular. Um eixo de zona $[uvw]$ é uma direção cristalográfica, paralela a um conjunto de planos interplanares na condição de Bragg. No microscópio de transmissão, o eixo de zona é antiparalelo à direção do feixe de elétrons. Não todo TEM gera imagens de alta resolução. Para isso são necessárias condições instrumentais e óticas específicas para atingir a resolução.

A diferença de fases entre as ondas se deve ao fato de uma amostra fina criar uma distribuição de potencial $V(x,y,z)$. Este potencial é diferente em cada ponto do espaço, no percurso dos elétrons através da coluna do microscópio, fazendo com que o comprimento de onda dos elétrons seja modificado durante o trajeto.

De forma geral, quando uma onda passa de um meio para outro o seu comprimento de onda é modificado. No caso do TEM, os elétrons do feixe, que inicialmente viajam pelo vácuo da coluna do microscópio, experimentaram uma mudança no seu comprimento de onda ao passarem pela amostra. Esta variação depende do potencial do meio $V(x,y,z)$. Assim, se tivermos dois elétrons viajando dentro da amostra por duas trajetórias diferentes, o comprimento de onda de um deles vai ser modificado por um potencial $V_1(x_1, y_1, z_1)$, e o outro vai ser modificado pelo potencial $V_2(x_2, y_2, z_2)$. As fases das ondas dependem de λ , que por sua vez depende de V . Então, essa diferença no potencial muda as fases das ondas dos elétrons de forma diferente, que vão interferir de forma construtiva ou destrutiva quando saírem da amostra, gerando-se o padrão de interferência ou contraste de fase ou imagens de alta resolução.

Para o caso em que se observam só franjas brilhantes e escuras (ver Figura 1.8b), significa que a rede cristalina está difratando só dois feixes (conhecido como *condição de dois feixes*), porque ela não está perfeitamente orientada ao longo de um eixo de zona

determinado. A distância determinada entre duas linhas da o valor da distância interplanar d dos planos cristalinos que difrataram. Isto por definição, não é alta resolução, que requer de mais de dois feixes difratados como se observa na Figura 1.8c. A resolução do microscópio aumenta pelo filtro de feixes difratados com frequências espaciais maiores (ver Figura 1.8d).

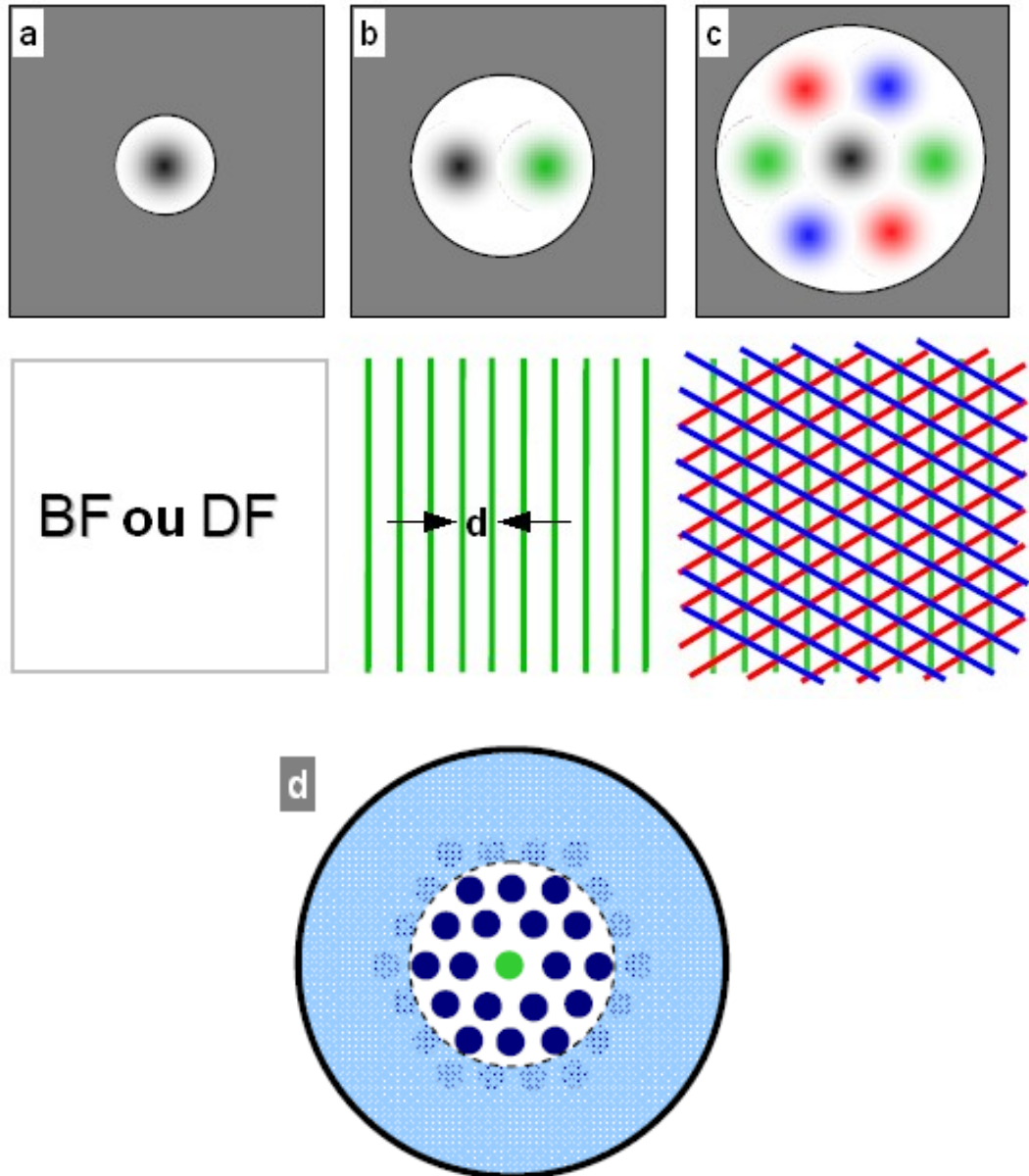


Figura 1.8 Tipo de imagens formadas pela abertura da objetiva posicionada no plano focal: a) campo claro ou campo escuro, b) condição de dois feixes e c) alta resolução. d) Abertura da objetiva filtrando frequências espaciais maiores. Figuras adaptada das notas do III curso de verão de TEM, Campinas, SP (III TEM / STEM summer course LME-LNLS, 2010).

De forma análoga ao experimento de geração de padrões de interferência e difração em uma rede de difração iluminada com luz coerente, as amostras finas para transmissão atuam como tal, quando são irradiadas com o feixe de elétrons. Uma das funções da lente objetiva é trazer a difração do infinito para o plano focal do microscópio (condição de difração de Fraunhofer). A lente faz uma transformada de Fourier da função de onda do feixe de elétrons que sai da amostra, criando o espaço recíproco no plano focal, e consecutivamente uma segunda transformada de Fourier (inversa), para gerar as imagens ou o espaço real. Mas essa formação de imagens não é completamente perfeita; alguma informação perde-se ao longo do caminho, devido principalmente aos i) tamanhos finitos das lentes e das aberturas que filtram frequências espaciais e ii) às aberrações das lentes que causam as distorções nas imagens.

A melhor condição ótica para obter uma imagem de alta resolução curiosamente não é no foco, já que esta condição apresenta pouco contraste. Desfocalizando ligeiramente a lente objetiva um certo valor chamado de *defocus*, se entra na condição de difração de Fresnel, o que permite observar as franjas de Fresnel brilhantes e escuras alternadas incrementando o contraste da imagem.

Na microscopia eletrônica é indispensável compreender as causas e consequências das aberrações na formação das imagens. Elas derivam principalmente de pequenas imperfeições de fabricação e de desenho. Predominam quatro tipos de aberrações: a aberração esférica, a aberração cromática, o astigmatismo e o erro de difração. A aberração esférica é a mais influente e se apresenta porque os elétrons mais afastados do eixo ótico são defletidos mais fortemente pelas lentes, sendo focalizados antes do plano focal. A aberração cromática se dá porque os elétrons com diferentes energias são defletidos de forma diferente pelas lentes, onde por exemplo os menos energéticos seriam focados antes do plano focal. O astigmatismo é devido à assimetria dos campos gerados pelas lentes. Neste caso, os elétrons são focados de forma diferente no plano vertical das lentes que no plano horizontal delas. Já o erro por difração acontece pelo uso de pequenas aberturas que produzem franjas de Fresnel não desejadas nas imagens. Essas aberrações podem ser corrigidas ou minimizadas no processo de alinhamento do microscópio, pelo uso de outras lentes que compensam os efeitos dos campos magnéticos e no uso de aberturas não muito pequenas. Também podem ser corrigidas digitalmente como veremos mais adiante.

1.3.1.1 Interpretação das Imagens de Alta Resolução

Os máximos e mínimos do padrão de interferência, a imagem de alta resolução, precisam ser entendidos como uma consequência direta da estrutura cristalina que os gerou. O método mais rápido para extrair a periodicidade que traz uma imagem é através do processamento da imagem pela aplicação de uma Transformada de Fourier ou Transformada de Fourier Rápida (FFT, *Fast Fourier Transform*). Com ela conseguiu-se acessar o espaço recíproco ou espaço de frequências espaciais da imagem, representando-o como um *difratograma*, que seria semelhante a uma difração de elétrons real. Esta difração virtual é uma representação no espaço de frequências, de uma imagem bidimensional da estrutura cristalina de um material, portanto, os efeitos cinemáticos ou dinâmicos da difração real de elétrons, poderiam ou não se ver num FFT. Os difratogramas permitem verificar rapidamente a estrutura cristalina da imagem que representam, pela indexação de seu padrão virtual de difração e determinação do eixo de zona ao se realizar uma correspondência com os padrões de difração simulados a partir dos dados cristalográficos de várias estruturas cristalinas.

Ao se determinar o eixo de zona comprova-se o tipo de estrutura cristalina que está-se avaliando. A ideia agora seria relacionar as colunas atômicas do material com a imagem de alta resolução que é gerada. As simulações das imagens de alta resolução permitem realizar essa relação. A metodologia que se usa é carregar os dados cristalográficos da amostra em algum dos programas existentes, dedicados à simulação de imagens por HRTEM (Williams, 2009), assim como os parâmetros operacionais do microscópio, e simular a imagem da estrutura cristalina a diferentes defocus e com diferentes espessuras, ao longo dos eixos de zona determinados pela indexação, e fazer a correspondência com a imagem real até achar as condições de defocus e espessura da amostra que melhor simulem uma imagem.

O programa Java Electron Microscopy Software (JEMS), utilizado nas simulações feitas para esta tese, exibe o resultado da simulação como um *mapa de alta resolução* (ver Figura 1.9), onde o eixo x está definido pela variação do defocus da lente objetiva e o eixo y está definido pela variação da espessura da amostra. Nesse exemplo, mostra-se um mosaico de imagens de alta resolução simuladas, da estrutura da hidroxiapatita ao longo do eixo de zona [0001], em diferentes defocus, começando em -30 nm, com passo de defocus de 10 nm até 60 nm, e diferentes espessuras iniciando em 5.5 nm até 42.7 nm. As imagens foram calculados sem ruído, sem vibrações e sem deslocamento da imagem (*drift*). Como se observa, o padrão de interferência é diferente para cada espessura e para cada defocus, isto é, a imagem da estrutura depende fortemente desses parâmetros.

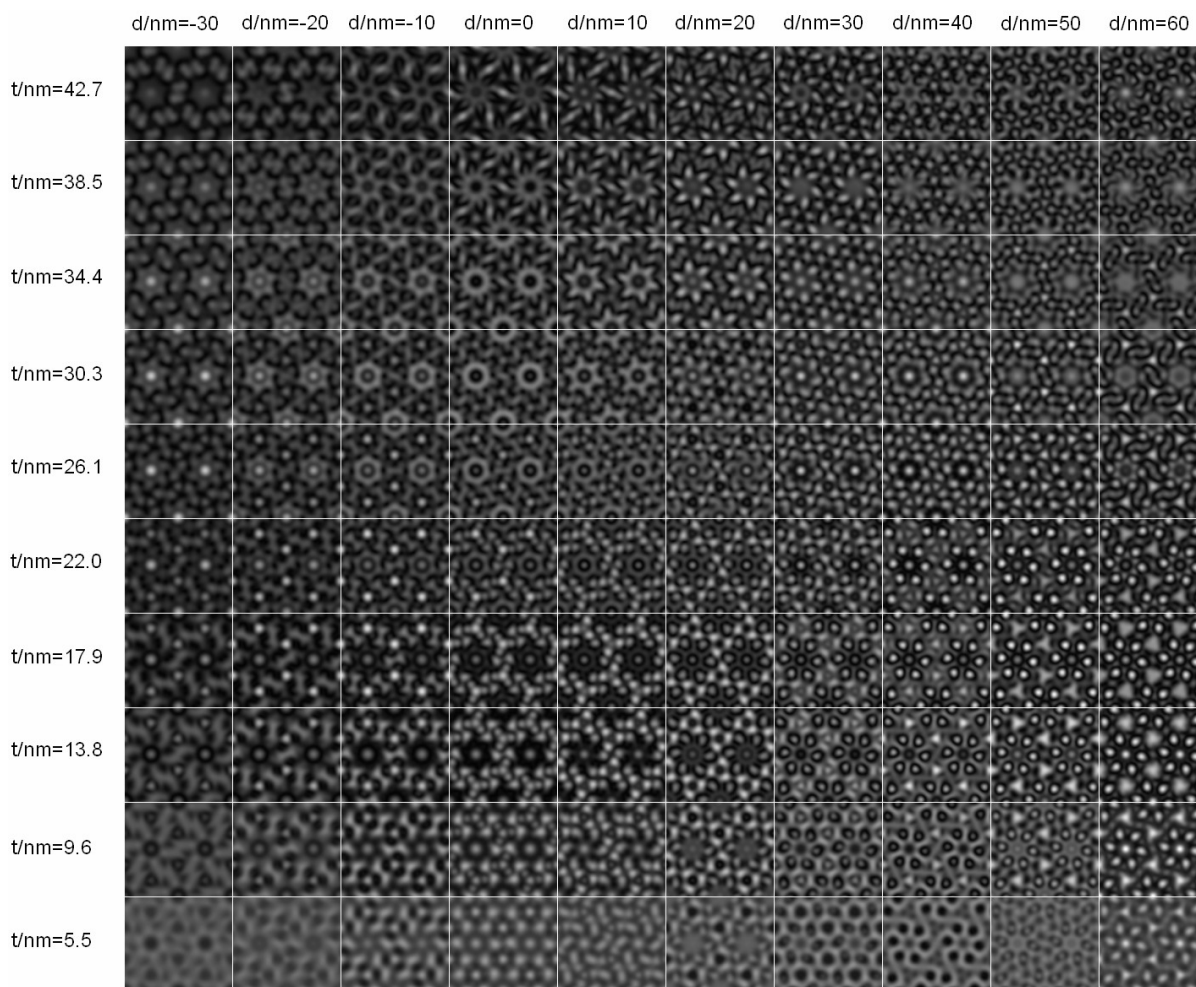


Figura 1.9 Mapa de imagens de alta resolução simulando a estrutura da hidroxiapatita ao longo do eixo de zona [0001] quando observada num microscópio de 300 kV; iniciando com defocus -30 nm, passo de defocus de 10 nm, e espessura inicial do cristal de 5.5 nm e final de 42.7 nm.

Depois de determinar qual seria a imagem calculada que melhor simule a imagem experimental, o programa calcula e mostra sobre a imagem simulada as posições das colunas atômicas que geram a distribuição de intensidades. A Figura 1.10 mostra um exemplo para uma HA ao longo do eixo de zona [0001], de espessura 12.4 nm, e observada num defocus de -41 nm. Distinguem-se os átomos de cálcio como esferas de cor vermelho, os fósforos em azul, os oxigênios em cinza e os hidrogênios em verde.

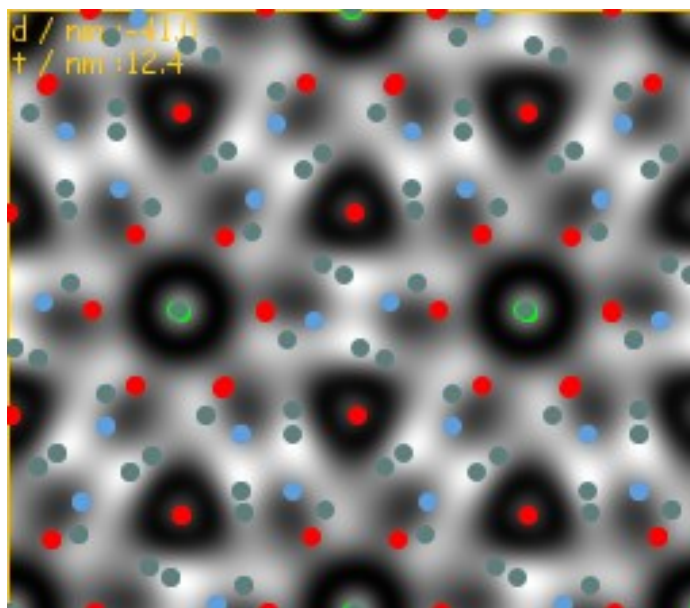


Figura 1.10 Imagem de alta resolução simulada da estrutura da HA ao longo do eixo de zona [0001], com uma espessura de 12.4 nm e defocus -41 nm, com um microscópio de 300 kV.

Por trás de tudo isto, está a forma como o contraste de fase é transferido à imagem. Uma imagem de HRTEM é a convolução da função de onda de saída do feixe de elétrons ao atravessarem a amostra com a Função de Transferência de Contraste (CTF, *Contrast Transfer Function*), que depende dos parâmetros físicos do microscópio.

Ao calcular a densidade de probabilidade da função de onda dos feixes difratados, observa-se que a intensidade do padrão de interferência oscila entre máximos e mínimos, e que depende da espessura da amostra, assim como do valor do vetor de onda do feixe difratado e do defocus da lente objetiva. A mudança de algum desses parâmetros modifica a forma como intensidade é observada na imagem. Um exemplo disso é a mudança de defocus, onde as intensidades da imagem se modificam porque para cada condição de defocus as aberrações das lentes misturam as fases das ondas de forma diferente.

A forma como o contraste de fase é transferido na imagem é descrito pela forma da função de transferência de contraste, descrita como

$$T(u) = A(u)E(u)2\text{sen}\chi(u),$$

onde $A(u)$ é a função de abertura, que dá conta do tamanho da abertura da objetiva; $E(u)$ é a função envelope da onda, que dá conta da aberração cromática, a coerência do feixe, o deslocamento e vibração da amostra; e $\chi(u)$ é a função de distorção da fase dada por

$$\chi(u) = \pi \Delta f \lambda u^2 + \frac{1}{2} \pi C_s \lambda^3 u^4,$$

onde Δf é o valor de defocus da lente objetiva, λ o comprimento de onda do feixe de elétrons, C_s o coeficiente de aberração esférica do microscópio e u é a frequência espacial.

Para $T(u) < 0$, o contraste de fase é positivo, isto é, a coluna de átomos se observará branca, e para $T(u) > 0$ o contraste de fase é negativo e a coluna atômica se verá preta. Existe uma condição em cada microscópio de alta resolução que maximiza essa função. A condição é um valor de defocus conhecido como *foco de Scherzer* dado por

$$\Delta f_{Sch} = -1.2 (C_s \lambda)^{1/2}.$$

A Figura 1.11a mostra um exemplo de CTF particular, para o TEM-HR (JEOL 3010), num foco de Scherzer de 45.5 nm, mas que na prática é de -42 nm. O programa (JEMS) usa por convenção um signo positivo na relação do foco de Scherzer. Na gráfica, o eixo x representa o eixo das frequências espaciais. Sobre ele mostra-se os planos cristalográficos de reflexão da HA. O difratograma inserido mostrando os zeros da função de transferência.

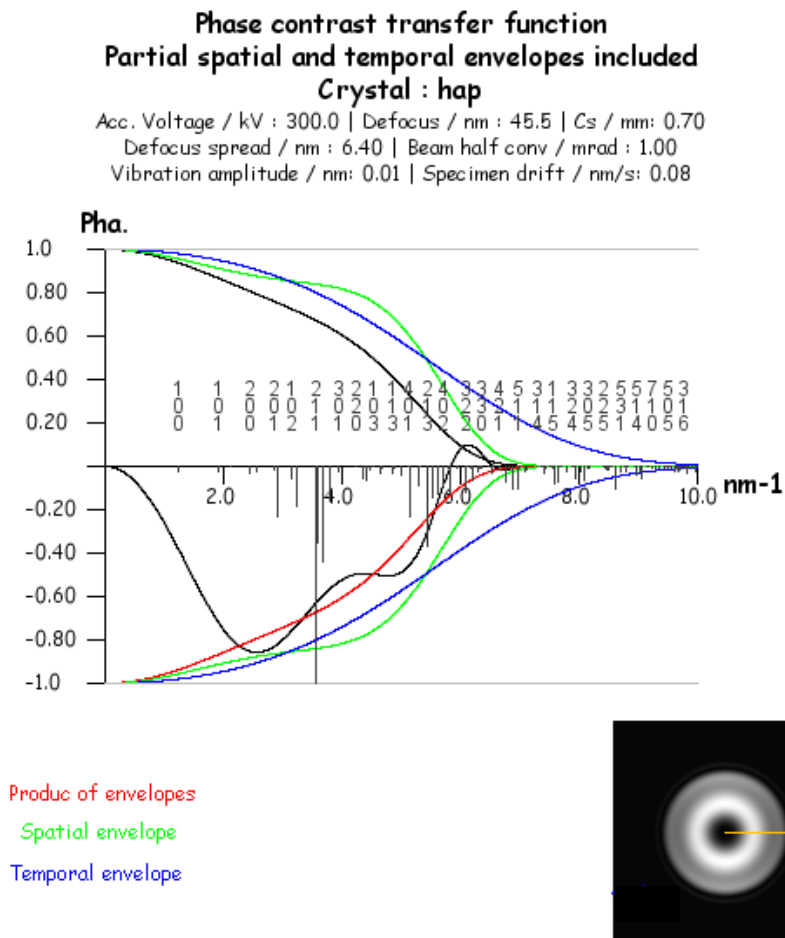


Figura 1.11 a) Função de transferência de contraste de fase calculadas pelo JEMS, com os parâmetros físicos de um TEM-HR (JEOL 3010) para um foco de Scherzer de 45.5 nm.

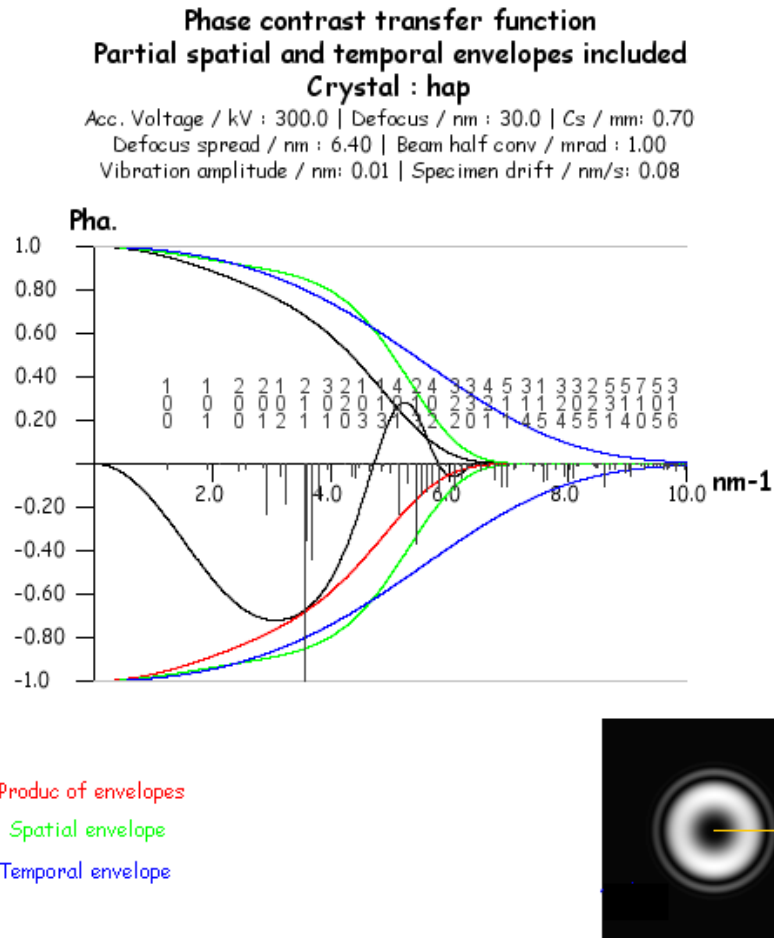


Figura 1.11 b) Função de transferência de contraste de fase calculadas pelo JEMS, com os parâmetros físicos de um TEM-HR (JEOL 3010) um defocus de 30 nm.

A compreensão da CTF é fundamental na interpretação das imagens por HRTEM. Na Figura 1.11a, o padrão de difração de raio-X da hidroxiapatita é mostrados sobre o eixo de frequências espaciais. Segundo a convenção para $T(u)$, aqueles planos entre (100) e (402) que estiverem num eixo de zona, vão aparecer brancos. Aqueles planos que coincidirem com os zeros da função não vão ser transmitidos; neste caso, o plano (004), que se encontra no limite do poder de resolução do microscópio.

As mudanças de intensidades podem ser interpretadas segundo a forma que adopte a CTF. Por exemplo, o plano (213) vai aparecer menos intenso que o plano (211) se os dois estiverem no mesmo eixo de zona, já que o valor da CTF é menor para o primeiro caso.

Agora, como a CTF depende do defocus, qualquer mudança neste valor variara a

forma da função, transferindo a informação de um modo diferente, como exemplifica na Figura 1.11b, onde se gera hipoteticamente uma imagem num defocus de 30 nm. Neste caso, o primeiro zero da CTF se dá para uma frequência espacial menor que no caso do defocus de 45.5 nm, assim, aqueles planos com frequências espaciais entre 4.7 e 5.8 nm⁻¹ que apareciam brancos (contraste de fase positivo ou $T(u)<0$) vão ser transferidos agora como intensidades escuras (contraste de fase negativo ou $T(u)>0$).

Sempre é recomendável simular as imagens de alta resolução de uma estrutura cristalina, ao longo de eixos de zona principalmente de alta simetria, antes de observá-la no microscópio. A ideia é conhecer os valores de defocus que aprimorem a transferência de contraste em diferentes condições, estudar a cristalografia do material através das difrações de elétrons (paralelos e convergentes) e ter uma visão prévia das imagens em eixos de zona particulares.

1.4 OBJETIVOS

Aplicar a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, no estudo de nanopartículas de hidroxiapatita e carbonato hidroxiapatita, visando determinar, a nível nanométrico, os possíveis mecanismos de cristalização. Para isto, se estudaria a ultraestrutura de nanopartículas em diferentes estados de cristalização, obtidos a partir do controle da temperatura de síntese assim como das condições de síntese que possam evidenciar as primeiras fases de cristalização do sistema.. Especificamente, pretendeu-se determinar a presença de fases precursoras, assim como a evolução das fases amorfas e cristalinas e definir por este método, um modelo de cristalização destas nanopartículas, tal como os aspectos ultraestruturais da superfície da hidroxiapatita.

CAPÍTULO 2

MÉTODOS EXPERIMENTAIS

2.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Amostras de hidroxiapatita, com e sem substituição iônica parcial do carbonato no sítio do fosfato, foram sintetizadas pelo método de precipitação por via aquosa. Quatro diferentes sínteses foram projetadas, variando principalmente a temperatura de síntese, para obter nanopartículas com diferentes graus de cristalinidade. A cristalinidade das partículas foi reduzida em sínteses a baixas temperaturas, em comparação com aquelas sintetizadas a temperaturas fisiológicas e a altas temperaturas. Esta redução da temperatura de síntese, e como consequência, do grau de cristalinidade, levou o sistema a um estado próximo do início da cristalização. As condições de preparo são detalhadas a seguir:

1) Nanopartículas de hidroxiapatita foram sintetizadas a 3 °C e 37 °C, com uma razão Ca/P de 1.67, pela adição de uma solução aquosa de 0.125 mols de fosfato de amônio ((NH₄)₂HPO₄) a uma solução de 0.209 mols de nitrato de cálcio tetra hidratado (Ca(NO₃)₂·4H₂O), ambos reagentes com uma pureza de 99% (Merck), a uma taxa de adição de 5 ml/min usando bombas de Masterflex®, sob agitação magnética constante de 120 rpm e pH mantido entre 11-12 pela adição de 10 M de hidróxido de potássio (KOH). Uma vez que a adição dos reagentes foi concluída, foram coletadas alíquotas com 2 horas de tempo de envelhecimento ou tempo de digestão. Este tempo contabiliza-se depois de finalizar a adição dos reagentes, e é o período no qual, ainda sob agitação magnética, deixa-se à solução completar sua precipitação. Os sólidos precipitados, rotulados como HA3 e HA37, foram filtrados e lavados com água deionizada, liofilizados durante uma noite usando um FreeZone 1 da Labconco, macerados e peneirados numa malha de 0.210 mm mesh para processos de caracterização.

2) Carbonato hidroxiapatitas do tipo B foram sintetizadas a 3 °C e 90 °C, adicionando 0.125 M de (NH₄)₂HPO₄ e 0.0263 M de (NH₄)₂CO₃ a uma solução aquosa de 0.21 M de (Ca(NO₃)₂·4H₂O), sob agitação magnética constante de 120 rpm ao longo do tempo de adição e digestão. Todos os reagentes têm uma pureza de 99% (Merck). A taxa de adição dos reagentes foi fixa em 5 ml/min, usando bombas de Masterflex®. A razão teórica Ca/P foi de 1.71, 6% wt CO₃ e Ca/(CO₃+P) de 1.41. O nível do pH dos precipitados foram mantidos entre

11 – 12 pela adição de 10 M de KOH. Alíquotas do precipitado sintetizado a 3 °C foram coletadas a 0 h, 1 h e 2 h de tempo de envelhecimento (ou digestão), filtradas, lavadas com água deionizada, posteriormente liofilizadas ao longo de uma noite utilizando um FreeZone 1 da Labconco, maceradas, peneiradas numa malha de 0.210 mm e rotuladas como nCHA-0, nCHA-1 e nCHA-2, respectivamente. Alíquotas do precipitado sintetizado a 90 °C foram colhidas com 2 h de tempo de envelhecimento, secas em forno a 80 °C ao longo de uma noite, conseqüentemente maceradas, peneiradas numa malha de 0,210 mm e rotuladas como CHA90 para processos de caracterização.

2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.2.1 Fluorescência de raios-X (XRF)

A identificação e quantificação dos elementos químicos das diferentes amostras foi determinada pela análise química utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios-X, modelo PW 2400 – sequencial, marca Philips, do Laboratório de Geologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), operando a 40 kV e 50 mA, utilizando um cristal de germânio crescido na direção [111], e colimador de 550 µm e detector de fluxo para a detecção das linhas $K\alpha$ do P e do Ca. Para as linhas do C o espectrômetro foi operado em 24kV e 70 mA, com um cristal PX4 e colimador de 4000 µm.

2.2.2 Difração de raios-X (XRD)

A caracterização das fases foi realizada com um difratômetro PANalytical X'Pert PRO X-Ray, do Laboratório de Cristalografia e Difração de Raio-X do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), operando a 40 kV e 40 mA, usando radiação $CuK\alpha_1$, com 1 ° para as fendas incidente e divergente e 0.3 mm para a fenda programável. Os padrões de difração foram coletados usando o X'pert Data Collector Software (PANalytical BV), entre 10 ° e 100 ° na varredura de 2θ , com um passo de 0.05 ° cada três minutos.

As amostras também foram caracterizadas utilizando radiação síncrotron, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), operando a 9 keV, com longitude de onda $\lambda = 1,377 \text{ \AA}$, fazendo uma varredura de 8 – 80 ° em 2θ , e passo de 0.05 °. A calibração dos

espectros foi realizada com uma amostra de hexaboreto de lantânio (LaB6).

2.2.3 Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A identificação dos grupos funcionais e seus modos vibracionais, na região do espectro eletromagnético entre 4000-400 cm^{-1} , foi feita com um espectrofotômetro de infravermelho por Transformada de Fourier IRPrestige-21 Series, do Laboratório de Biomateriais (LabioMAT) do CBPF, utilizando pastilhas de KBr, para uma razão de 1000 para 1 de amostra. A aquisição e análise dos dados foi realizada com o programa Shimadzu IRsolution 1.30, com 4 cm^{-1} de resolução, 64 varreduras no modo de transmissão, usando a função de Happ-Genzel para efeitos de apodização (diminuição da intensidade dos anéis externos numa figura de difração).

2.2.4 Dessorção termo-programada, TPD, associada à Espectroscopia de Massas (MS)

Os sítios dos íons carbonatos nas amostras de hidroxiapatita carbonatada foram investigados pela técnica de dessorção termo-programada. As amostras foram colocadas em um reator de quartzo sob fluxo do gás hélio e aquecidas em um forno vertical de 25 $^{\circ}\text{C}$ até 900 $^{\circ}\text{C}$ em uma taxa de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$. Os produtos de decomposição da hidroxiapatita carbonatadas eram arrastado pelo fluxo de He até um espectrômetro de massas Bauzer Omni Star onde eram analisados. A concentração de CO_3 da amostra foi determinada a partir da medida do CO_2 produzido pela decomposição térmica do CO_3 com auxílio de uma curva de calibração previamente construída. A medida de TPD permitiu a identificação dos diferentes sítios de CO_3 na estrutura da HA carbonatada pois íons CO_3 com diferentes energias de ligação com a estrutura da HA eram liberados em diferentes temperaturas.

2.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)

As análises por microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas no TEM-HR (JEOL 3010) do Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do LNLS (ver Figura 2.1), com um canhão termiônico de hexaboreto de lantânio (LaB6), operando em 300.00 kV, com

resolução ponto a ponto de 0.17 nm. Os coeficientes de aberração esférica e cromática são 0.7 mm e 1.2 mm, respectivamente, foco de Scherzer de -42 nm e largura de energia de 1.6 eV.

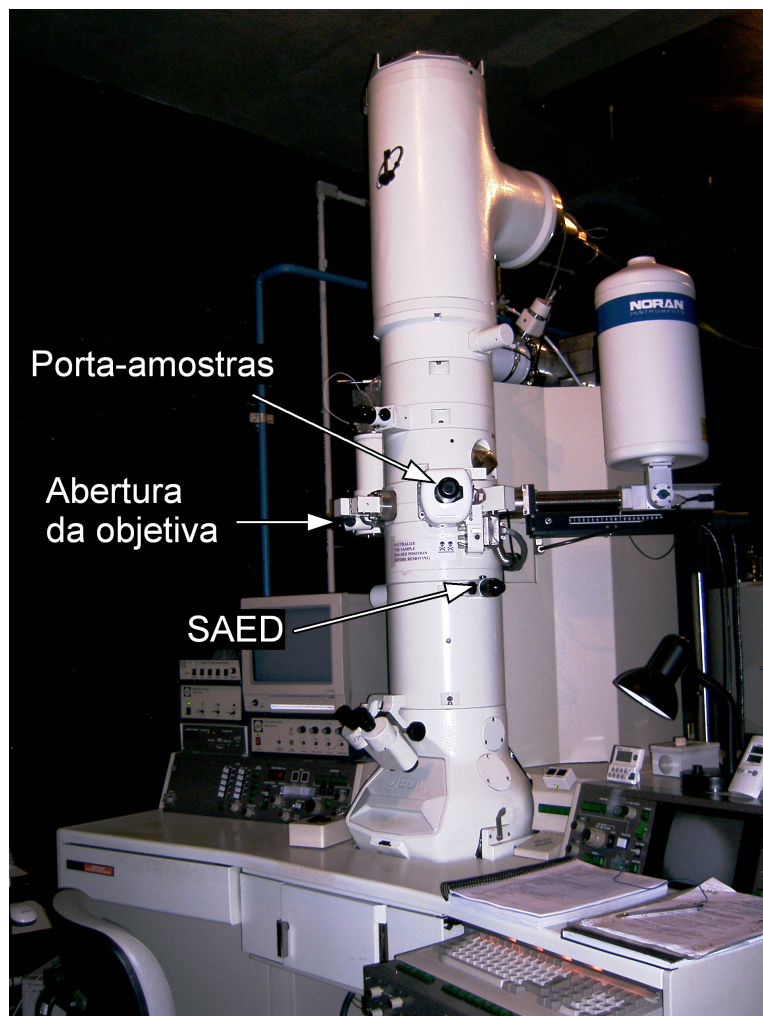


Figura 2.1 Microscópio TEM-HR (JEOL 3010), do Laboratório de Microscopia Eletrônica, Campinas, SP.

As amostras foram diluídas em acetona e submetida a ultra-sonicação, utilizando um Maxsonic modelo D-40XAE, por um período de 5 – 10 minutos, para desaglomeração de nanopartículas. Uma gota do líquido sobrenadante foi pingada sobre grades de cobre de 3 mm de diâmetro e 300 mesh, com lacey carbon e filme de carbono amorfo de 2 nm de espessura.

As imagens foram adquiridas a intermédias ($50 - 100 \times 10^3$) e altas magnificações ($600 - 1000 \times 10^3$), com uma câmera digital CCD (*charge-coupled device*) Gatan 794SC multiscan, termo-eletricamente resfriada, de 1024×1024 pixels, registradas e analisadas

utilizando o DigitalMicrograph™ (DM), versão 1.71.38 (Gatan Inc., Pleasanton, CA, USA).

Análises por espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDS, *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*) foram feitas na comprovação da composição química das amostras, utilizando o espectrômetro Noram Voyager acoplado ao TEM-HR; com detector de Si(Li) de 30 mm², resolução em energia de 143 eV e janela ultra-fina de Novar. Os espectros mostraram os picos característicos do cálcio (Ca), fósforo (P), carbono (C) e oxigênio (O). Durante a aquisição dos espectros, a razão Ca/P variava, consequência do fenômeno de sputtering do fósforo causado pelo feixe de elétrons focalizado neste tipo de material (BIGGEMANN, 2008). Difrações de elétrons de área selecionada (SAED, *Selected Area Electron Diffraction*) foram analisados, para determinar o grau de cristalinidade dos sistemas, e registrados sobre negativos de filmes fotográficos Kodak SO-163 de tamanho 3-1/4 x 4".

Para a análise da amostra sintetizada a temperatura fisiológica (HA37) foi possível aplicar a técnica de Reconstrução de Série Focal (FSR, *Focal Series Reconstruction*), que consiste em adquirir um conjunto de (vinte) imagens de alta resolução em diferentes defocus da objetiva, com as quais se reconstrói só uma imagem, sem aberração esférica ($C_s = 0$ mm), estendendo a resolução espacial do microscópio e reduzindo os efeitos eletrônicos de ruído próprios do registro de imagens. Para estes fins, foi utilizado um *script* para o registro das imagens da série focal e um *plugin* baseado no algoritmo desenvolvido por Meyer *et al.* para a análise das imagens (MEYER, 2002).

As amostras de hidroxiapatita apresentam uma sensibilidade à interação com o feixe de elétrons. Para diferenciar as fases cristalinas por alta resolução, próprias do sistema, daquelas induzidas pelo feixe de elétrons, foi aplicado um método de correspondência entre as transformadas de Fourier rápida (FFT, *Fast Fourier Transform*) e os difratogramas de vários fosfatos de cálcio, listados na Tabela 2.1.

Nessa lista estão incluídas fases precursoras da HA como Octacálcio fosfato (OCP) (LEGEROS, 1991), assim como outros fosfatos de cálcio, produtos de decomposição, como β -tricálcio fosfato (β -TCP), pirofosfato de cálcio, brushita, monetita, e óxido de cálcio (CaO). O método de preparação por via úmida em condições de pH básico, usado neste trabalho, evita a precipitação das fases β -TCP, $Ca_2O_2P_7$, brushita e monetita. Elas são consideradas como produtos de decomposição do OCP e da HA (ELLIOT, 1994); e sua identificação nas análises por HRTEM foi também um passo importante na caracterização da fase original do precipitado.

Testou-se também as estruturas da hidroxiapatita com simetria monoclinica, a carbonato hidroxiapatita de tipo A e dois modelos cristalinos para a estrutura da carbonato

hidroxiapatita de tipo B. O modelo 1 refere-se à posição do carbonato nas faces inclinadas do fosfato, relacionadas ao plano de reflexão (WILSON, 2004), e o modelo 2 refere-se à posição do carbonato nas faces do fosfato paralelas ao eixo *c* (IVANOVA, 2001).

O método de correspondência entre as FFT e os difratogramas das estruturas cristalinas se fez utilizando o Java Electron Microscopy Software (JEMS). Neste programa, calibrava-se as imagens das FFT com os parâmetros cristalográficos obtidos no DM, para determinar automaticamente a orientação mais provável, segundo uma determinada estrutura cristalina, dentro de um erro do 5%. Estabelecido o eixo de zona, utilizou-se o método de multislice, para fazer as simulações das imagens de alta resolução, que permitiram resolver, com uma boa aproximação, o valor da espessura da amostra e relacionar as posições atômicas com a distribuição de intensidades da imagem experimental. Alguns detalhes sobre o processo de indexação e simulação são apresentados no Apêndice A. No Apêndice B são mostrados os parâmetros cristalográficos das diferentes estruturas cristalinas, no formato txt do JEMS.

Tabela 2.1: Fosfatos de cálcio e outras estruturas cristalinas avaliadas no processo de correspondência como os parâmetros cristalográficos das FFT, assim como para as simulações das imagens de alta resolução. Os dados cristalográficos das diferentes estruturas foram obtidos da Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) ou do respectivo trabalho publicado.

Estrutura	Fórmula química	Simetria	Tipo	ICSD No
HA	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	hexagonal	Fase precipitada	<i>Posner</i>
OCP	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	triclínica	Fase precursora	65347 27050
HA	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	monoclínica	Fase precipitada	34457
B-CHA	$\text{Ca}_{10-x}[(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x](\text{OH})_{2-x}$	hexagonal	Fase precipitada	<i>Modelo 1</i> <i>Modelo 2</i>
A-CHA	$\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}[(\text{OH})_{2-x}(\text{CO}_3)_x]$	trigonal	Fase precipitada	97440
Brushita	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	monoclínica	Produto de decomposição	16132
Monetita	CaHPO_4	triclínica	Produto de decomposição	31046 10503
β -TCP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	romboédrica	Produto de decomposição	6191
Pirofosfato	$\alpha\text{-Ca}_2\text{O}_2\text{P}_7$	monoclínica	Produto de decomposição	22225
	$\beta\text{-Ca}_2\text{O}_2\text{P}_7$	tetragonal	Produto de decomposição	73712
CaO	CaO	FCC	Produto de decomposição	163628

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSÃO

ESTUDO POR HRTEM DE NANOPARTÍCULAS DE HIDROXIAPATITA

Neste capítulo apresenta-se os resultados das análises de HRTEM realizadas em amostras de hidroxiapatita sintetizadas em temperatura fisiológica (37 °C) e em 4 °C. O material sintetizado a 37 °C apresenta simultaneamente característica cristalina e uma fase desordenada. O material sintetizado a 4 °C possui alto grau de desordem e encontra-se no estágio inicial da cristalização da hidroxiapatita. As observações por microscopia eletrônica evidenciaram características estruturais destes materiais a níveis atômicos, que pelas limitações das técnicas convencionais não poderiam ser determinadas. As análise por HRTEM trouxeram luz sobre os mecanismos de cristalização dessas nanoestruturas.

Por ultimo, este capítulo descreve os resultados da aplicação da técnica de reconstrução por série focal na análise de nanopartículas com alto grau de cristalinidade e com crescimento preferencial ao longo da direção *c* da HA. A partir de uma imagem detalhada da superfície cristalina da HA, adquirida pela técnica de reconstrução por série focal, determina-se um modelo para a superfície da HA.

3.1 HIDROXIAPATITAS SINTETIZADAS EM TEMPERATURA FISIOLÓGICA

3.1.1 Caracterização química e estrutural

A análise química da amostra HA37 por fluorescência de raios-X mostrou que a porcentagem em massa de cálcio e fósforo é de 40.40 e 18.96 respectivamente, assim como uma razão Ca/P molar de 1.65 ± 0.02 . Esta razão é muito próxima do valor de 1.67 da hidroxiapatita estequiométrica (LEGEROS, 1991). Isto indica que a fase precipitada é uma hidroxiapatita com a estequiometria muito próxima a ideal.

As fases precipitadas no processo de síntese a 37 °C foram também caracterizadas por XRD de radiação síncrotron e por FTIR. O padrão de difração mostra reflexões correspondentes a uma única fase cristalina, caracterizada como hidroxiapatita, como mostra a Figura 3.1a. O espectro de infravermelho, mostrado na Figura 3.1b, confirma esta

caracterização já que apresenta os modos vibracionais da OH em 3568 cm^{-1} e 632 cm^{-1} assim como os diferentes modos vibracionais do PO_4^{3-} , ν_3 (1094 cm^{-1} e 1034 cm^{-1} e), ν_1 (962 cm^{-1}), ν_4 (602 cm^{-1} e 565 cm^{-1}) e ν_2 (472 cm^{-1}). Os modos vibracionais em 1641 cm^{-1} e 3439 cm^{-1} são atribuídos à presença de água estrutural e absorvida na superfície, respectivamente. São ainda observadas pequenas bandas em 1457 e 1423 cm^{-1} , devido a impurezas do CO_3 - nos sítios estruturais do PO_4^{3-} e OH – incorporadas à estrutura durante a síntese do material.

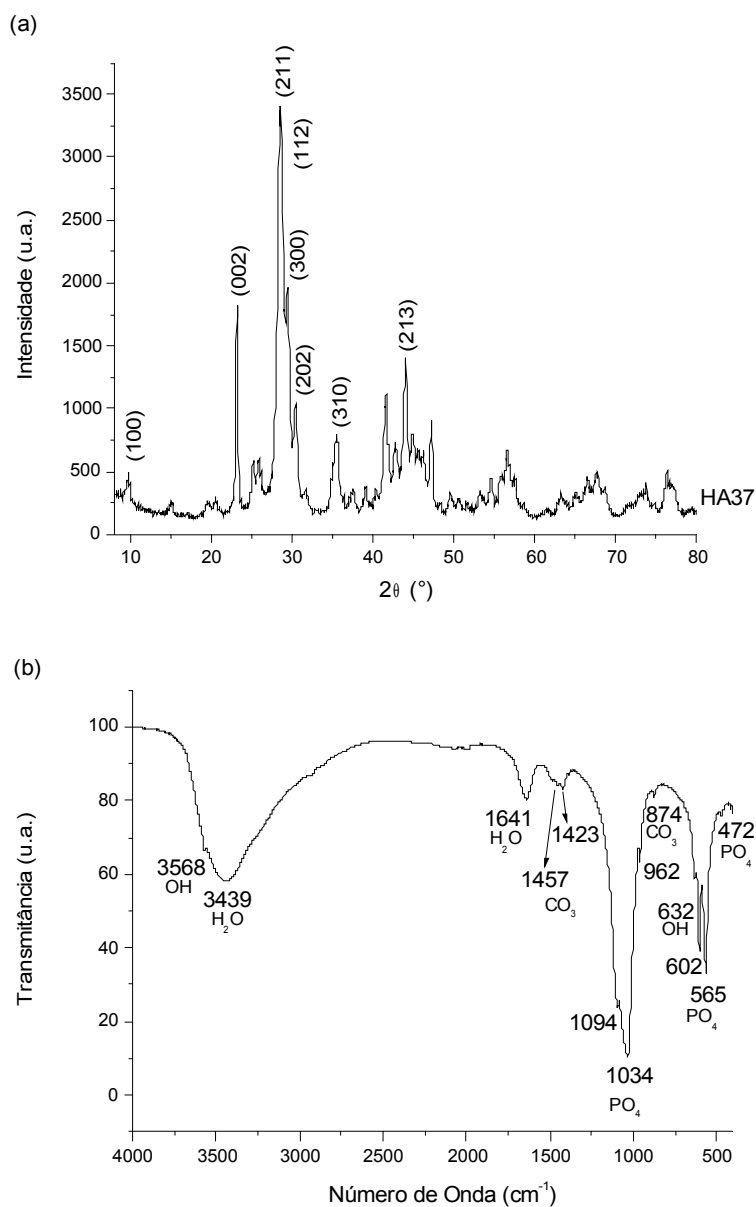


Figura 3.1 (a) Padrão de XRD da HA37 por radiação síncrotron, exibindo uma única fase caracterizada como hidroxiapatita. (b) Espectro de FTIR mostrando as bandas vibracionais dos grupos funcionais da hidroxiapatita.

3.1.2 Caracterização por microscopia eletrônica

Análises por microscopia eletrônica de transmissão da amostra HA37 foram feitas em aumentos de $50 - 100 \times 10^3$ vezes para poder caracterizar a morfologia geral das partículas. Estas imagens, mostradas nas Figuras 3.2a, 3.2c e 3.2e, revelaram que a amostra era constituída por aglomerados de nanopartículas exibindo uma morfologia de tipo agulha, com pontas arredondadas, de dimensões de 100 – 150 nm de comprimento e 8 – 25 nm de largura. As difrações de elétrons obtidas a partir de amplas regiões desses aglomerados mostraram ser tipicamente de um material cristalino.

No interior das partículas são observadas nanoestruturas em forma de bolha. A caracterização dessas estruturas ainda é controversa. De acordo com Xin *et al.* (XIN, 2006), esse tipo de estrutura, em forma de bolha, seria produzida pela liberação de água induzida pelo feixe de elétrons.

As imagens de alta resolução das áreas enquadradas nas Figuras 3.2a, 3.2c e 3.2e são mostradas nas Figuras 3.2b, 3.2d e 3.2f, respectivamente. Uma característica importante observada nessas imagens é a cristalinidade variável das partículas, em pequenas regiões da partícula. Algumas partículas são cristalinas em toda sua extensão, enquanto outras apresentam domínios cristalinos (C) e amorfos (A) de tamanhos diferentes. Este fato sinaliza que o processo de cristalização de algumas partículas não foi concluída sob as condições de síntese utilizadas. Assim, ao final do processo de envelhecimento, o precipitado é constituído por nanopartículas em diferentes estágios de cristalização.

As orientações mais prováveis dos domínios cristalinos foi estimada por correspondência entre as Transformadas de Fourier Rápida (FFT) e as estruturas listadas na Tabela 2.1. Dentre todas as estruturas cristalinas avaliadas, a hidroxiapatita se ajustou mais apropriadamente a todos os difratogramas experimentais. As regiões cristalinas ficaram orientadas próximas aos eixos de zona $[1-10-1]=[1-1-1]$ e $[1-100]=[1-10]$, conforme mostram a Figura 3.2f e Figura 2b, respectivamente. Eles constituem eixos de zona de alta simetria da HA. Nenhuma região da Figura 3.2d ficou orientada ao longo de um eixo de zona particular, mais sua FFT mostrou o padrão de anéis com espaçamentos interplanares da fase da HA.

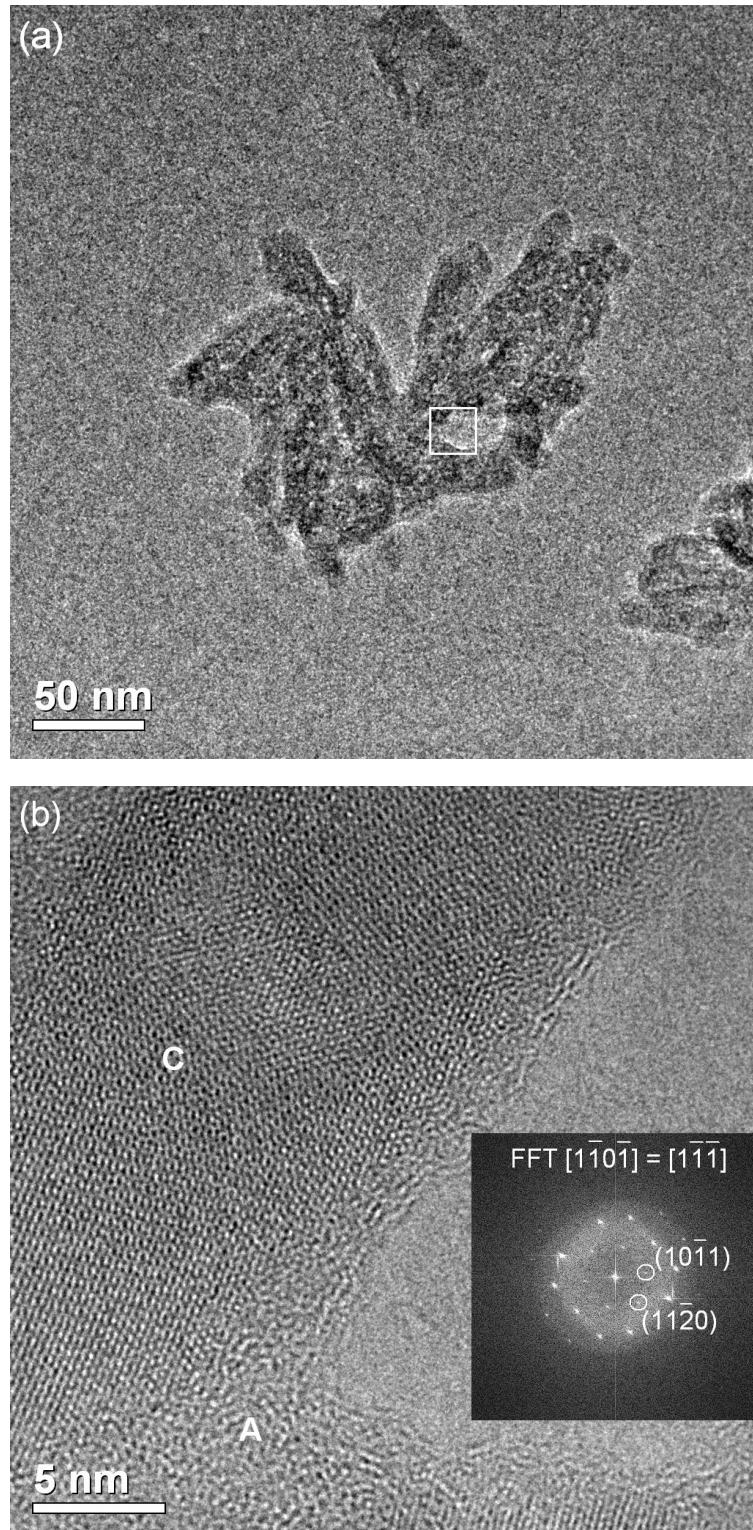


Figura 3.2 (a) Imagem por TEM da amostra HA37 e (b) por HRTEM, com a FFT ao longo do eixo de zona $[1-10-1]$.

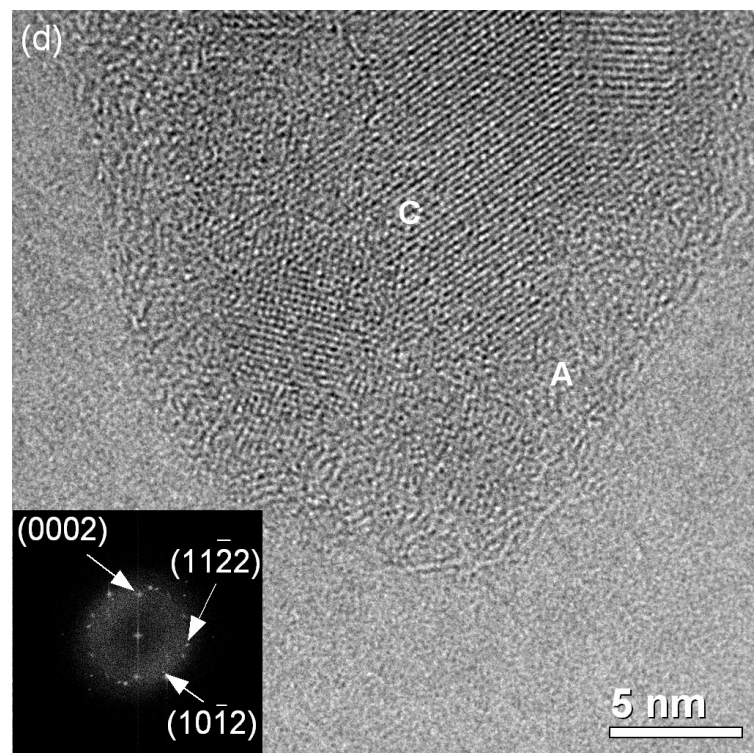
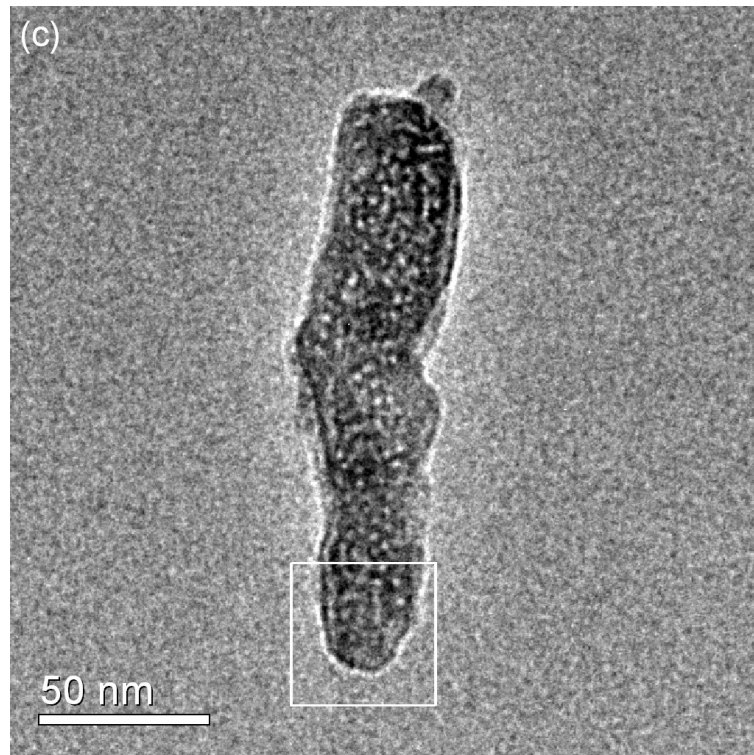


Figura 3.2 (c) Imagens por TEM da HA37 e (d) sua imagem por HRTEM, com a FFT de padrão de anéis, com espaçamentos interplanares da HA (PCPDF 09-0432).

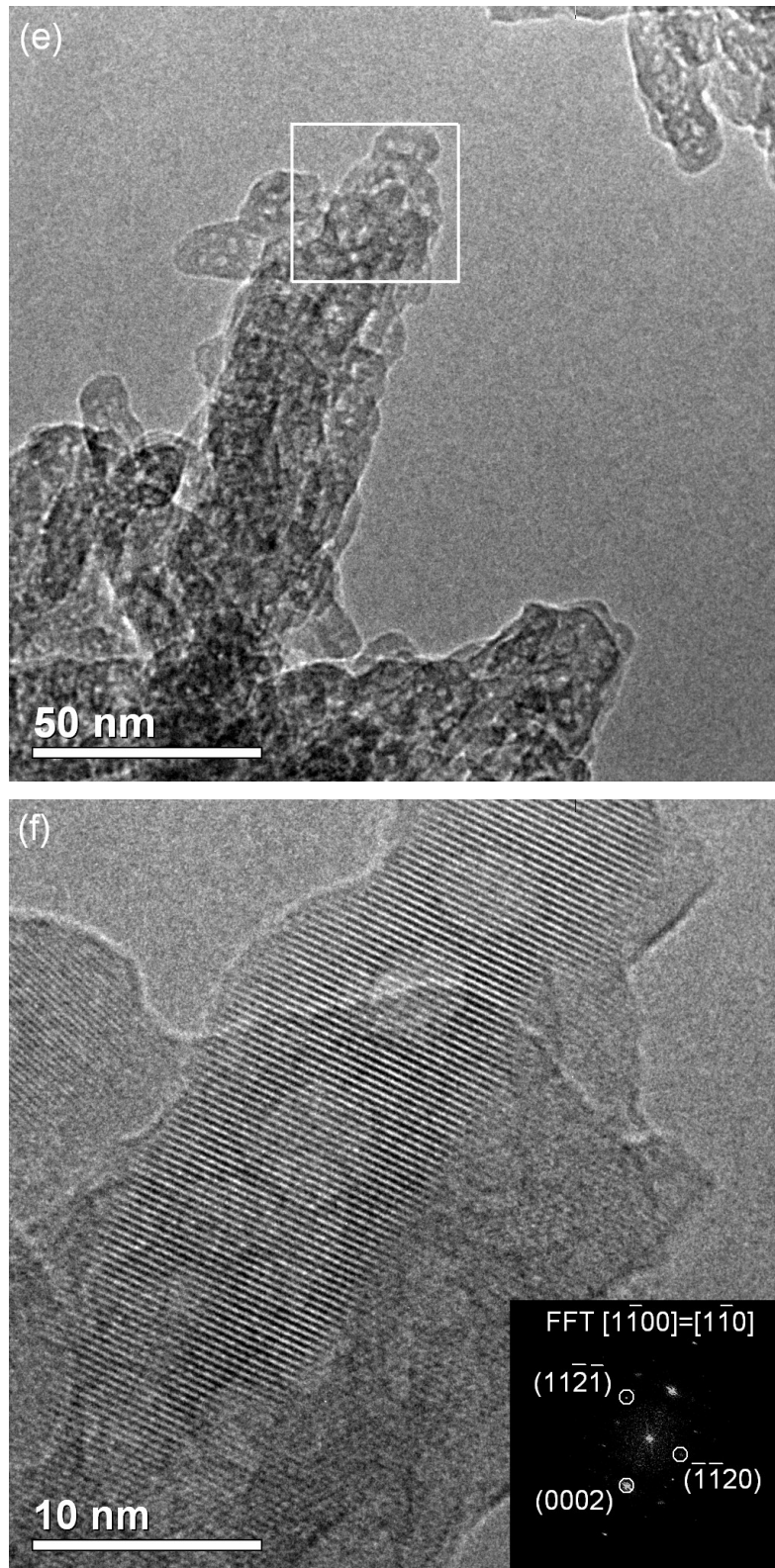


Figura 3.2 (e) Imagens por TEM da HA37 e (f) sua imagem de HRTEM, com a FFT ao longo do eixo de zona $[1-100]$.

Foram observadas pronunciadas mudanças morfológicas devidas à ação do feixe de elétrons durante a análise das partículas (ver Figuras 3.3a – 3.3d). O processo de correspondência com os eixos de zona calculados para as distintas estruturas deu como resultado dois importantes eixos zona da estrutura da HA, $[2\bar{1}13] = [101]$ (Figura 3.3b) e $[5\bar{4}10] = [2\bar{1}0]$ (Figura 3.3d). Apesar das mudanças morfológicas, a estrutura cristalina da HA não foi danificada, como demonstra estes resultados. Isto mostra que as partículas são constituída por hidroxiapatita com estequiometria próxima ao ideal ($\text{Ca/P}=1.67$). Nestes caso o material é muito estável, podendo ser aquecido em altas temperaturas da ordem de $1200\text{ }^\circ\text{C}$ sem se decompor.

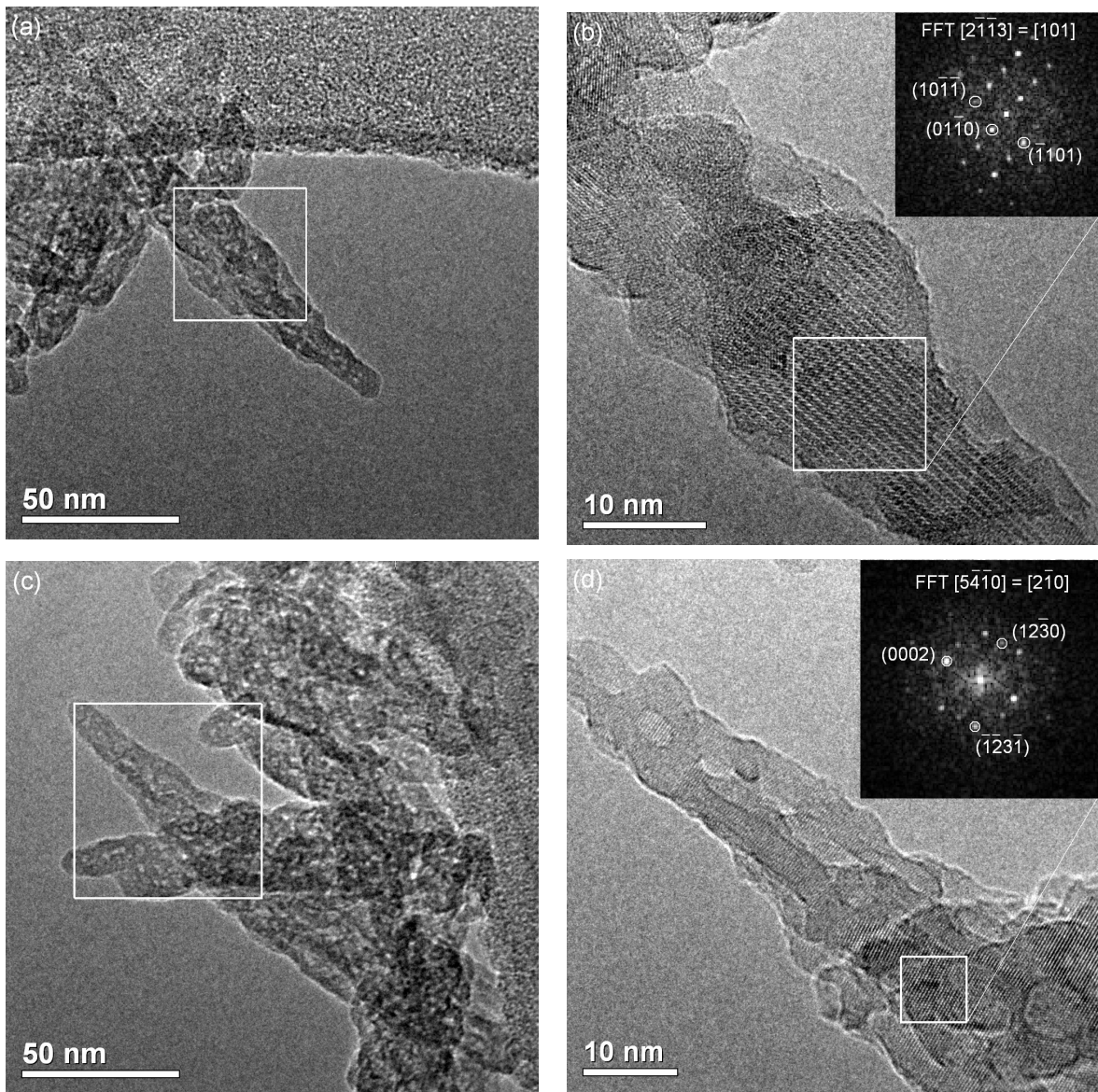


Figura 3.3 (a, c) Imagens por TEM da amostra HA37, (b, d) e de alta resolução, com as FFT próximas aos eixos de zona $[2\bar{1}13]$ e $[5\bar{4}10]$, respectivamente.

3.1.2.1 Orientação da célula unitária da HA

As Figuras 3.4a – 3.4e mostram a célula unitária da HA orientada ao longo dos eixos de zona [1-10-1], [1-100], [2-1-13] e [5-4-10] observados na análise da amostra HA37 por HRTEM. Exibem-se os átomos de cálcio em vermelho, os fósforos em azul, e os oxigênios em cinza, assim como os eixos *a*, *b* e *c* da HA.

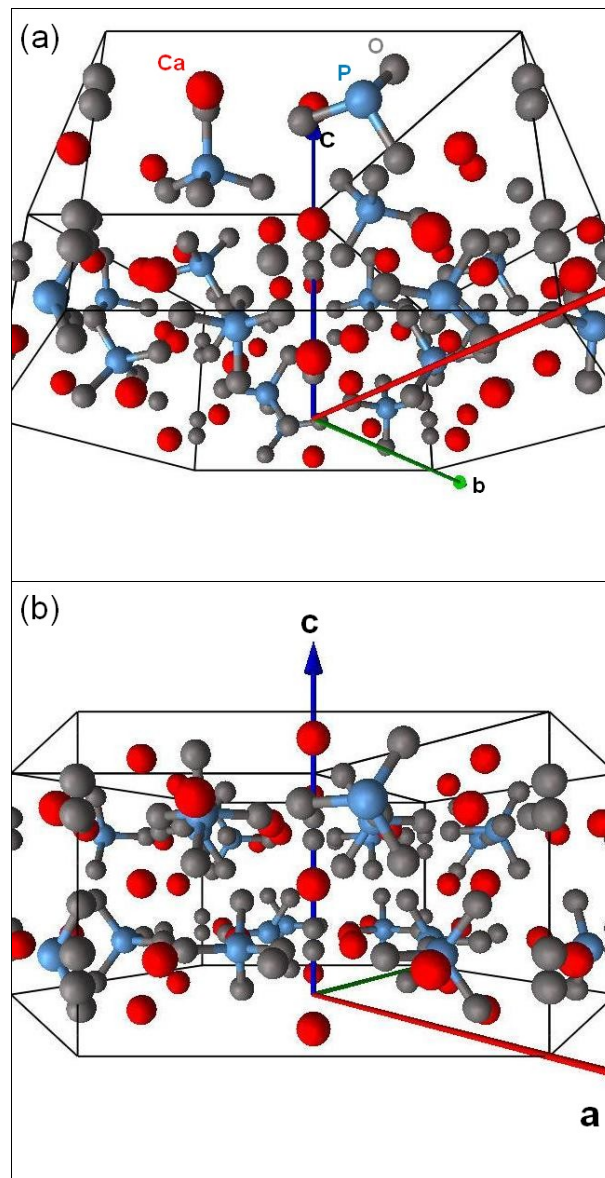


Figura 3.4 Desenhos da célula unitária da hidroxiapatita orientada ao longo dos eixos de zona (a) [1-10-1] e (b) [1-100].

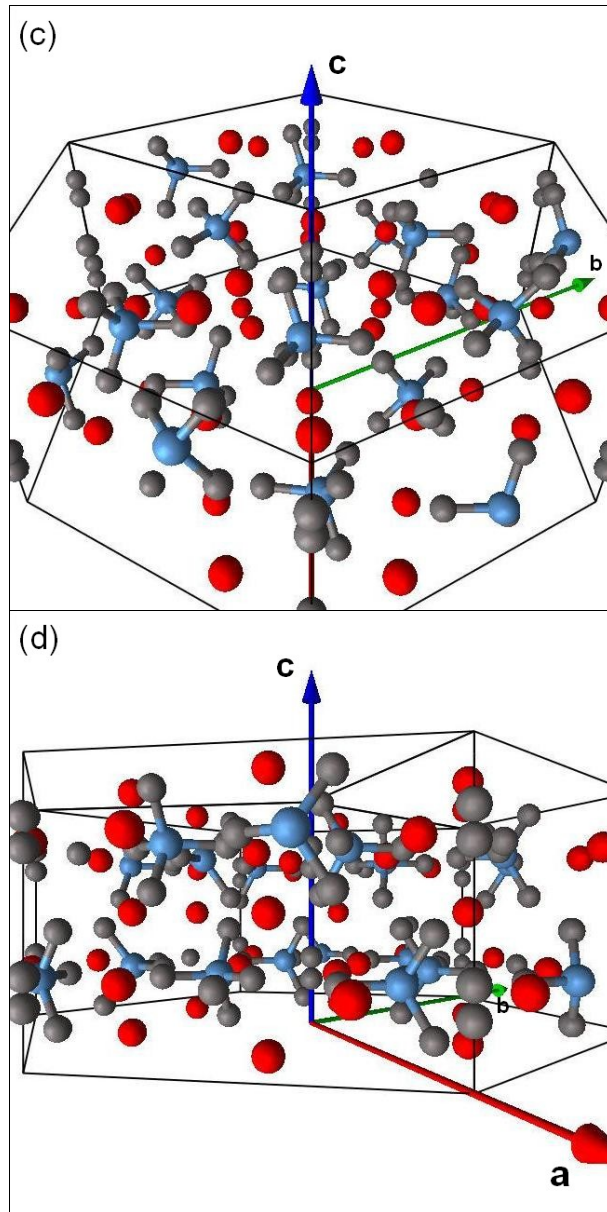


Figura 3.4 Desenhos da célula unitária da HA orientada ao longo dos eixos de zona (c) [2-1-13] e (d) [5-4-10].

3.2 HIDROXIAPATITA COM BAIXO GRAU DE CRISTALINDADE

3.2.1 Caracterização química e estrutural

A determinação das fases cristalinas por difração de raios-X mostrou que a síntese da amostra HA4, com 2 horas de tempo de envelhecimento, precipitou uma única fase caracterizada como hidroxiapatita. A Figura 3.5a mostra o respectivo padrão de XRD, indicando-se nele alguns dos planos cristalográficos principais da HA.

O espectro de infravermelho por transformada de Fourier da amostra HA4 é exibido na Figura 3.5b. Este espectro é característico de uma HA pouco cristalina, devido a uma grande quantidade de água superficial ($\nu_1(3424\text{ cm}^{-1})$) e estrutural ($\nu_3(1641\text{ cm}^{-1})$), causando uma perda na resolução das bandas vibracionais do fosfato ($\nu_3(1042\text{ cm}^{-1})$, $\nu_1(947\text{ cm}^{-1})$, $\nu_4(602\text{ cm}^{-1}$ e 567 cm^{-1}). Observa-se também bandas vibracionais de pequena intensidade em 1547 cm^{-1} (CO_3 do Tipo A), 1462 cm^{-1} e 1425 cm^{-1} (CO_3 do Tipo B), devido à entrada do CO_2 , proveniente da atmosfera, que reage com a solução aquosa da síntese.

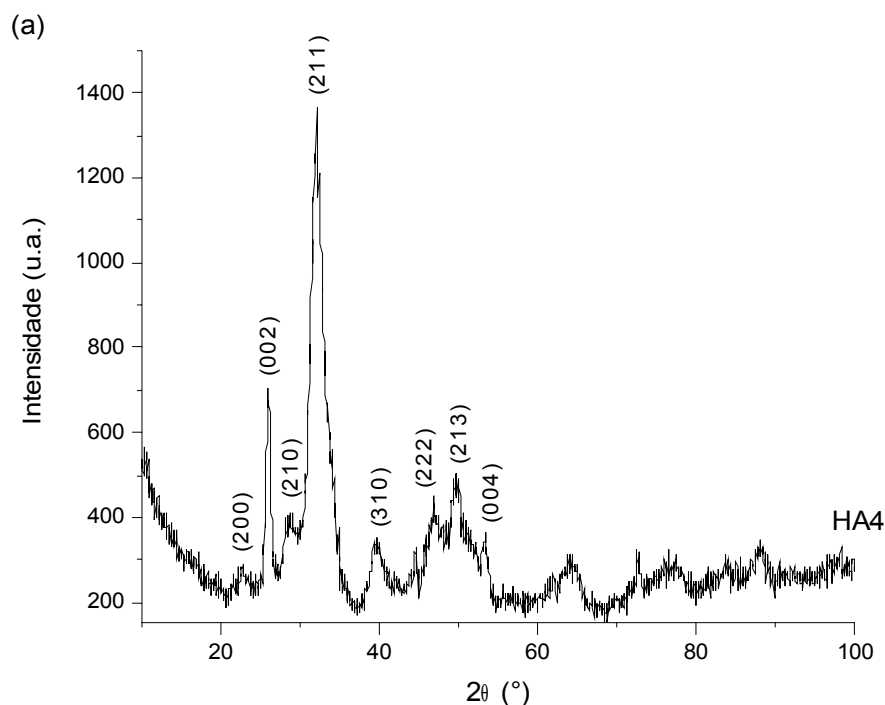


Figura 3.5 (a) Padrões de XRD usando radiação síncrotron da amostra HA4 com 2 horas de tempo de digestão.

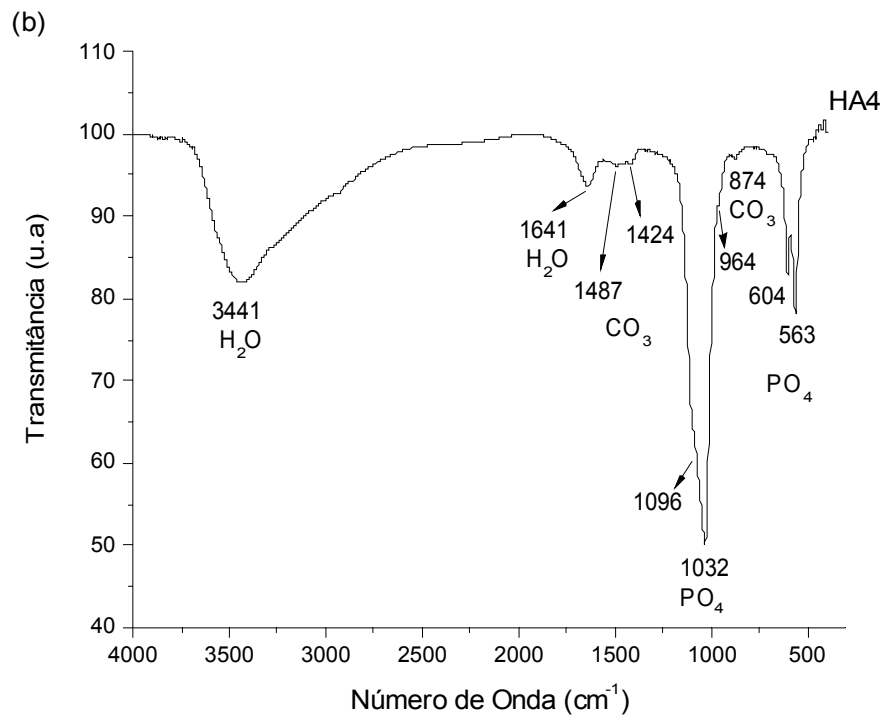


Figura 3.5 (b) Espectro de FTIR da amostra HA4, indicando-se as posições dos modos vibracionais.

3.2.2 Caracterização por microscopia eletrônica

A Observação da amostra HA4 por TEM a baixas magnificações ($\times 50.000$) permitiu determinar a morfologia das partículas que a compõem. A Figura 3.6 mostra um aglomerado de nanopartículas típicas em forma de bastões, com dimensões médias de 50 a 100 nm de comprimento e de 10 a 30 nm de largura.

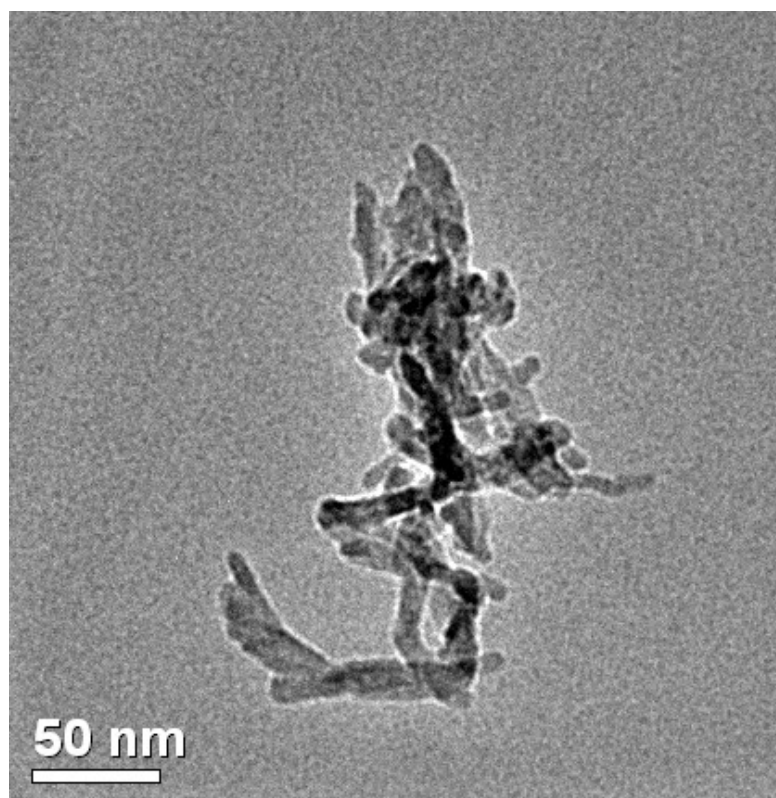


Figura 3.6 Imagem por TEM mostrando a forma de bastão das nanopartículas que compõem a amostra HA4.

A análise das imagens de alta resolução da amostra HA4 forneceram informações relevantes sobre a estrutura destas partículas a nível nanométrico. A Figura 3.7a mostra um pequeno aglomerado característico da amostra HA4, onde o quadrado branco indica a região que foi observada em alta resolução, e que é mostrada respectivamente na Figura 3.7b. Observa-se que a distribuição de intensidades nesta imagem não é completamente uniforme, destacando-se uma região cristalina relativamente grande, de uns 20 nm de comprimento por 10 nm de largura. A FFT dessa região é mostrada na Figura 3.7c, e seus dados cristalográficos, espaçamentos interplanares e ângulos relativos entre os diferentes planos de difração, indicados como 0, 1, e 2, são mostrados na Tabela 3.1.

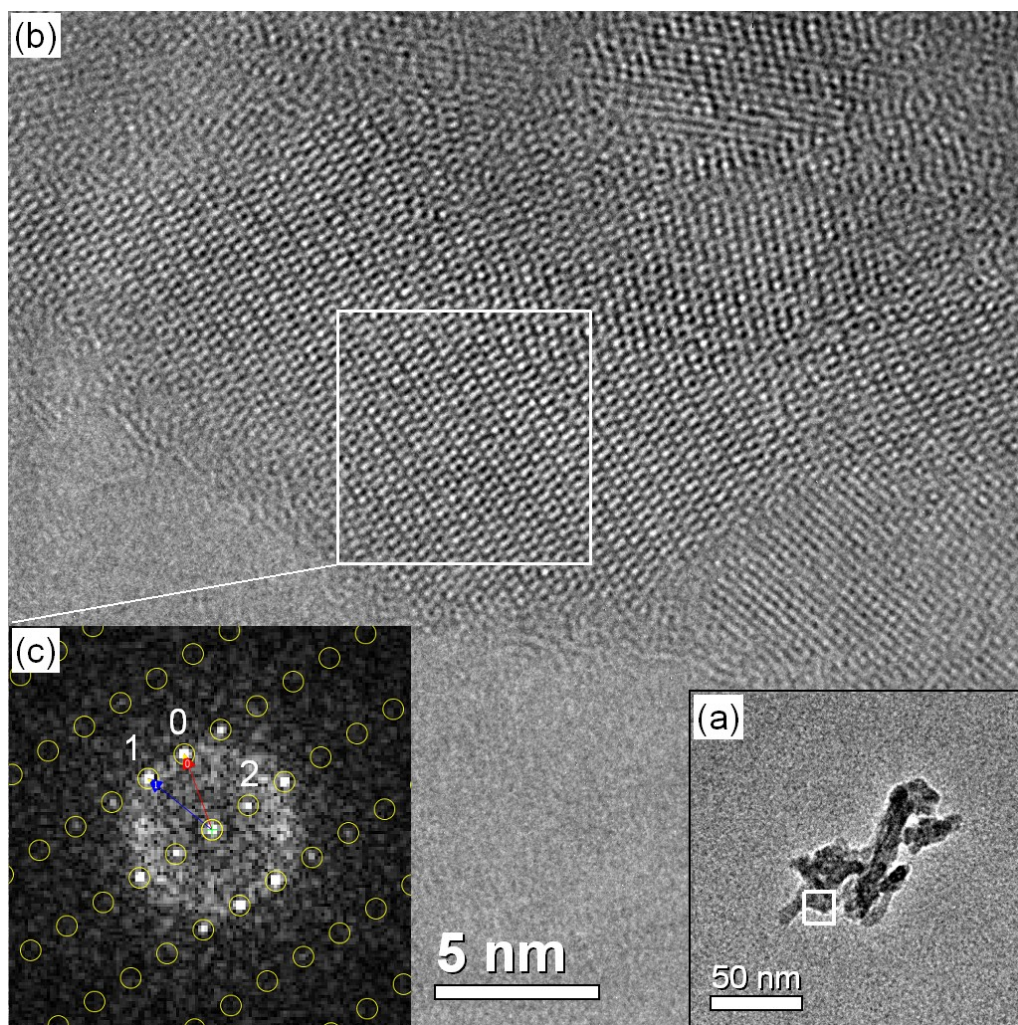


Figura 3.7 (a) Imagem por TEM de um aglomerado da amostra HA4. (b) Imagem por HRTEM da área indicada em (a). (c) FFT da região cristalina enquadrada, mostrando a máscara de círculos amarelos, definida pela calibração dos vetores 0 e 1.

Tabela 3.1 Dados cristalográficos da FFT mostrada na Figura 3.7c.

Ponto	Distância (nm^{-1})	Ângulo relativo à horizontal ($^\circ$)	Ângulo relativo a 0 ($^\circ$)
0	3,26	109.99	--
1	3,32	140.98	30.99
2	1,75	33.11	76.87

Os valores cristalográficos dos pontos 0 e 1 foram usados como referência para calibrar a mesma imagem FFT no JEMS. Essa calibração define uma máscara sobre ela, como

mostra a Figura 3.6c, que permite visualizar melhor o padrão de difração virtual. O programa compara os valores cristalográficos da FFT com os valores dos eixos de zona das diferentes estruturas cristalinas estudadas, dentro de um erro de 5% tanto para os espaçamentos interplanares como para os ângulos. Se uma estrutura cristalina apresenta um ou vários eixos de zona com os mesmos valores da FFT, esses eixos de zona são mostrados na projeção estereográfica da estrutura como possíveis indexações para a FFT. Neste caso, os resultados da correspondência são mostrados na Tabela 3.2. Nessa tabela são listadas, na primeira coluna, as estruturas cristalinas avaliadas, assim como seus respectivos número ICSD ou referências bibliográficas onde foram obtidos os dados cristalográficos. A segunda coluna mostra o número de eixos de zona que apresentam os mesmos valores cristalográficos da FFT. O primeiro número nessa coluna indica o número total de eixos de zona, contando-se tanto os eixos de zona que apresentam a mesma distribuição de planos de difração com aqueles que não. O segundo número, indicado pela seta na coluna, reúne só aqueles eixos de zona que apresentem o mesmo padrão de difração que a FFT. Dentre estes eixos de zona foram escolhidos aqueles que apresentaram um desvio menor que 5% em relação ao resultado experimental, mostrando-os na terceira coluna. A quarta e quinta colunas mostram os valores das distâncias e ângulos desses eixos de zona, que seriam as possíveis soluções para a indexação da FFT. Mais detalhes deste método de correspondência são explicados na seção 4.2.2.2. No Apêndice B são mostrados os arquivos do JEMS das diferentes estruturas cristalinas com seus correspondentes parâmetros cristalográficos.

Tabela 3.2 Resultados do método de correspondência entre os dados do difratograma mostrado na Figura 3.7c e as diferentes estruturas cristalinas avaliadas, usando-se o programa JEMS.

Estrutura	Número de eixos de zona	Eixo de Zona	Distâncias (1/nm)	Ângulos (°)
HA (hex, Posner)	0	-	-	-
HA (mon, icsd34457)	10 → 6	[4,-1,5]	3.24267 3.39118 1.799545	31.38, 78.87
OCP (icsd65347)	26 → 12	[3,4,-6]	3.33073 3.47746 1.85658	31.30, 78.58
OCP (icsd27050)	36 → 22	[3,4,-6]	3.29121 3.42226 1.83482	31.65, 78.12
		[3,5,-6]	3.45461 3.49934 1.83482	30.59, 76.05
Brushite (icsd16132)	0	-	-	-
Monetite (icsd31046)	3 → 3	[212]	3.22134 3.36826 1.8338	32.22, 78.31
Monetite (icsd10503)	3 → 3	[212]	3.24329 3.38895 1.84014	32.12, 78.30
β -TCP (icsd6191)	6 → 3	[501]	3.21784 3.31842 1.73587	30.75, 77.83
α -Ca ₂ O ₂ P ₇ (icsd22225)	8 → 0	-	-	-
β -Ca ₂ O ₂ P ₇ (icsd73712)	31 → 22	-	-	-
CaO (icsd163628)	0	-	-	-

Da tabela anterior observa-se que nenhum eixo de zona da estrutura hexagonal da HA apresenta os valores próximos ao difratograma experimental. A estrutura correspondente ao octacálcio fosfato, OCP, foi a que mais apresentou soluções. As estruturas correspondentes a HA monoclinica, a monetita e o β -TCP apresentaram poucas soluções possíveis. Deve-se considerar que a HA monoclinica não é estável e que a monetita e o β -TCP não são fases cristalinas precipitadas nas condições de síntese utilizada na preparação do material (pH de 12 e temperatura de 4 °C). As fases monetita e β -TCP são produtos de decomposição do OCP. Assim, o difratograma analisado corresponde à fase precursora OCP da HA.

A Figura 3.8a mostra um segundo aglomerado típico da amostra HA4. Nela é indicada

a região observada em alta resolução, cuja imagem é mostrada na Figura 3.8b. A Figura 3.8c corresponde à FFT da região cristalina indicada. Os dados cristalográficos desta FFT são mostrados na Tabela 3.3 e os resultados do processo de correspondência na Tabela 3.4. Observa-se na imagem de alta resolução o dano causado pelo feixe ao filme de carbono.

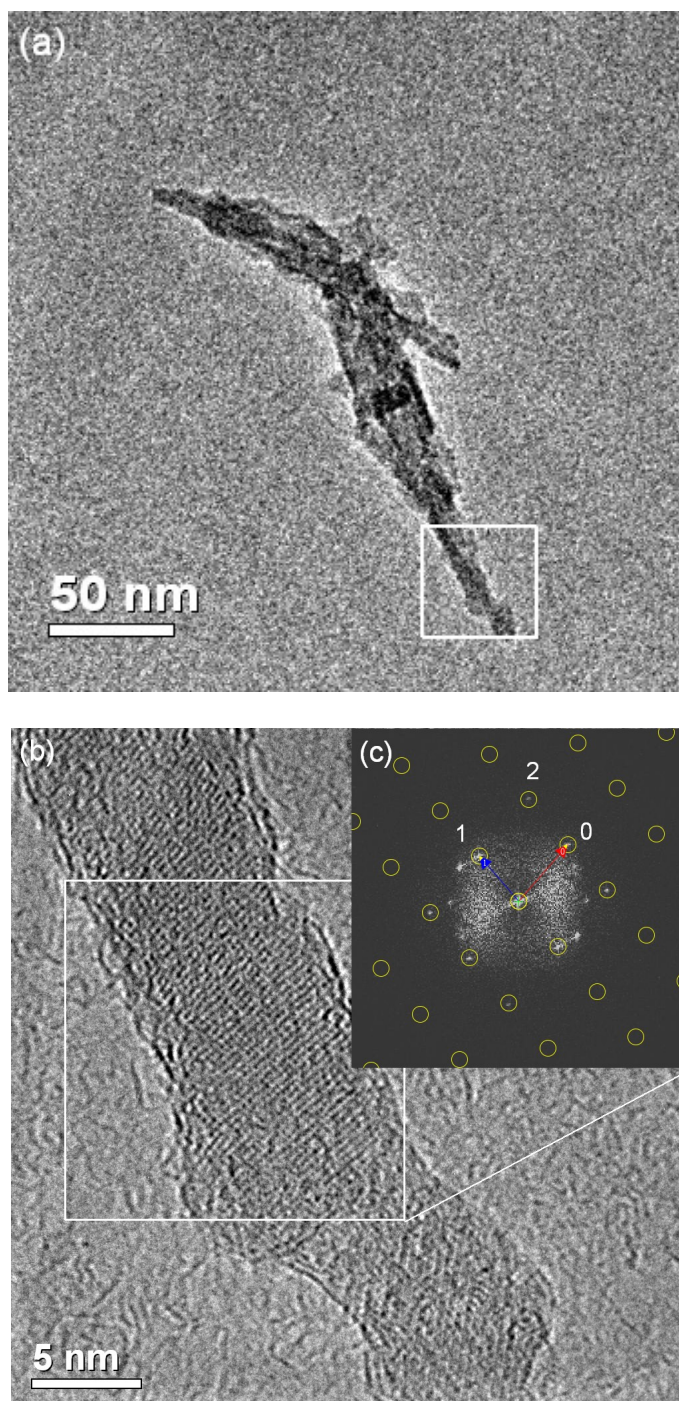


Figura 3.8 (a) Imagem por TEM de um aglomerado típico de nanopartículas da amostra HA4. (b) Imagem por HRTEM da região indicada em (a). (c) Imagem da FFT da região cristalina indicada em (b).

Tabela 3.3 Dados cristalográficos da FFT mostrada na Figura 3.8c.

Ponto	Distância (nm ⁻¹)	Ângulo relativo à horizontal (°)	Ângulo relativo a 0 (°)
0	3,64	48,94	--
1	2,91	130,8	81,86
2	5	84,41	35,46

Tabela 3.4 Resultados do método de correspondência entre as diferentes estruturas avaliadas e o difratograma da Figura 3.8c, usando-se o programa JEMS.

Estrutura	Número de eixos de zona	Eixo de Zona	Distâncias (1/nm)	Ângulos (°)
HA (hex, Posner)	6 → 6	-	-	-
HA (mon, icsd34457)	39 → 18	-	-	-
OCP (icsd65347)	86 → 56	-	-	-
Brushite (icsd16132)	0	-	-	-
Monetite (icsd31046)	6 → 2	-	-	-
β-TCP (icsd6191)	42 → 21	-	-	-
α-Ca ₂ O ₂ P ₇ (icsd22225)	8 → 6	-	-	-
β-Ca ₂ O ₂ P ₇ (icsd73712)	30 → 16	-	-	-
CaO (icsd163628)	0	-	-	-

A Tabela 3.4 mostra as possíveis soluções de cada uma das estruturas cristalográficas, para a imagem FFT da HRTEM desta partícula. Neste caso, o OCP apresentou um número maior de orientações próximas à FFT. As outras fases, tanto a fase da HA hexagonal, a fase instável da HA com simetria monoclinica aparecem como soluções minoritárias tal como os produtos de decomposição do OCP, o β-TCP e a monetita. Além disto, observa-se que o pirofosfato de cálcio também aparece como estrutura minoritária provável. Esta fase é também um produto da decomposição do OCP e da HA. Nenhum eixo de zona ficou dentro da faixa de um erro menor que o 5%.

A Figura 3.9a mostra um terceiro aglomerado, típico da amostra HA4. A Figura 3.9b mostra a respectiva imagem de alta resolução obtida da região indicada na Figura 3.9a. Nesta imagem não se observa um estado avançado de danificação do filme de carbono. A Figura 3.9c exibi a FFT da região cristalina enquadrada na Figura 3.9b. Seus dados cristalográficos

estão listados na Tabela 3.5 e os resultados da correspondência na Tabela 3.6.

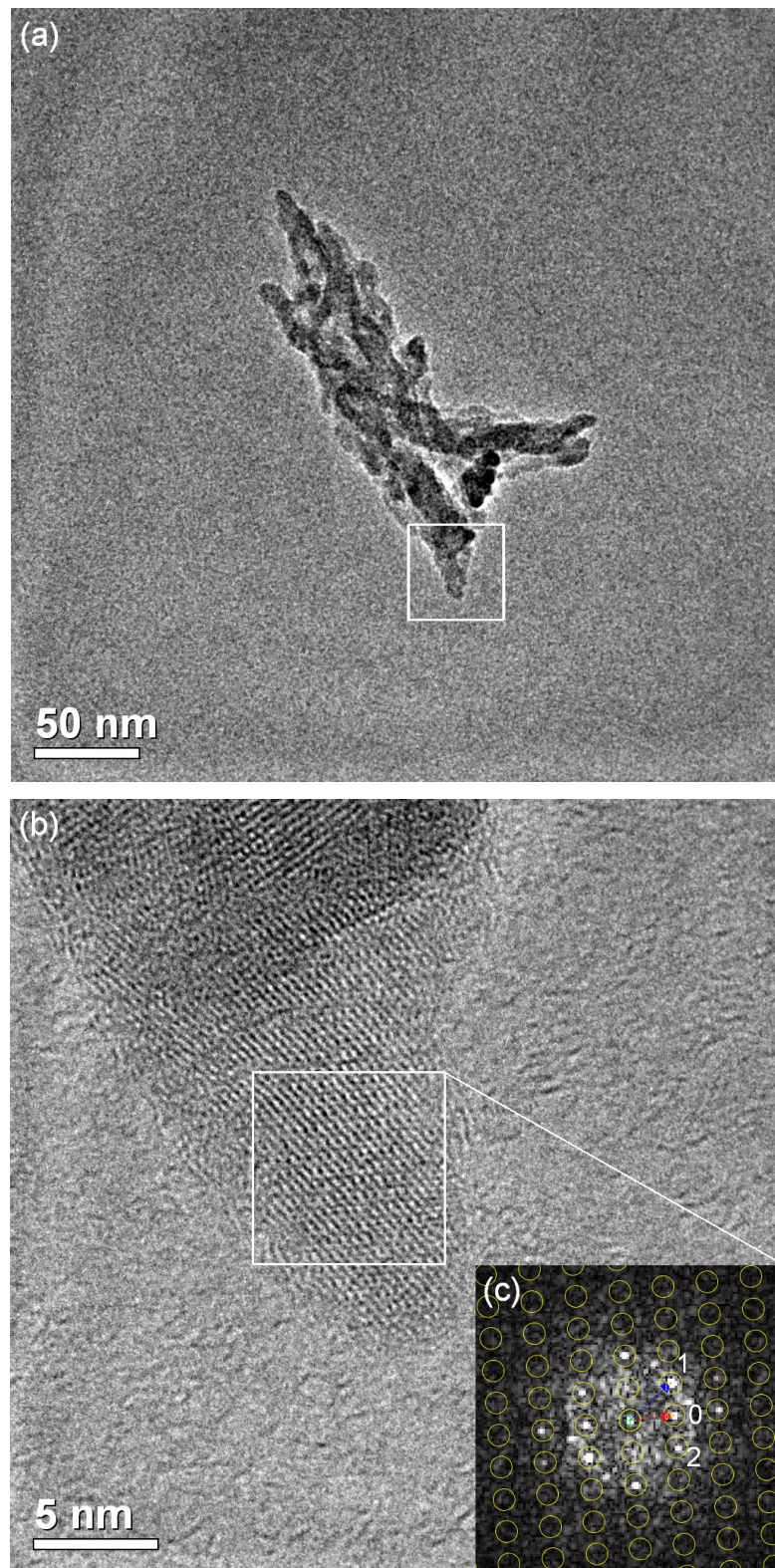


Figura 3.9 (a) Imagem por TEM de um aglomerado da amostra HA4. (b) Imagem por HRTEM da região indicada em (a). (c) FFT da região cristalina indicada em (b).

Tabela 3.5 Dados cristalográficos da FFT mostrada na Figura 3.9c.

Ponto	Distância (nm ⁻¹)	Ângulo relativo à horizontal (°)	Ângulos relativo a 0 (°)
0	2,38	6,52	--
1	2,99	42,1	35,58
2	2,95	-29,7	36,22

Tabela 3.6 Resultados do método de correspondência entre as diferentes estruturas avaliadas e o difratograma da Figura 3.9c, usando-se o programa JEMS.

Estrutura	Número de eixos de zona	Eixo de Zona	Distâncias (1/nm)	Ângulos (°)
HAp (hex)	0	-	-	-
HAp (mon, icsd34457)	1.5 → 0	-	-	-
OCP (icsd65347)	6 → 2	[1,6,-2]	2.49299 3.0509 3.16477	35.89, 37.47
OCP (icsd27050)	7 → 5	[1,6,-2]	2.473 3.02251 3.13513	35.79, 37.34
Brushite (icsd16132)	0	-	-	-
Monetite (icsd31046)	2 → 1	-	-	-
Monetite (icsd10503)	2 → 1	-	-	-
β-TCP (icsd6191)	9 → 1.5	-	-	-
α-Ca ₂ O ₂ P ₇ (icsd22225)	8 → 6	[210]	2.47103 3.10329 3.1083	37.25, 37.32
β-Ca ₂ O ₂ P ₇ (icsd73712)	0	-	-	-
CaO (icsd163628)	0	-	-	-

A Tabela 3.6 mostra que o octacálcio fosfato aparece como a solução mais provável à indexação da FFT da região cristalina (Figura 3.9b) observada em alta resolução. A fase HA com simetria hexagonal e monoclinica não aparecem como soluções e os produtos de decomposição do OCP, como a monetita e o TCP são fortemente minoritários. Por outro lado o pirofosfato de cálcio também aparece como estrutura provável. Esta fase é também um produto da decomposição do OCP e da HA.

3.3 NANOPARTÍCULAS DE HIDOXIAPATITA: UM MODELO DE SUPERFÍCIE NA DIREÇÃO PREFERENCIAL DE CRISTALIZAÇÃO

3.3.1 Aplicação da técnica de reconstrução por série focal

A amostra HA37 apresentou uma boa estabilidade estrutural, apropriada para a aplicação da reconstrução por série focal (FSR, *Focal Series Reconstruction*). Começando no foco Gaussiano ou de mínimo contraste, em 0 nm, adquiriram-se um conjunto de 20 imagens, com um passo de -7 nm, como mostra explicitamente a Figura 3.10.

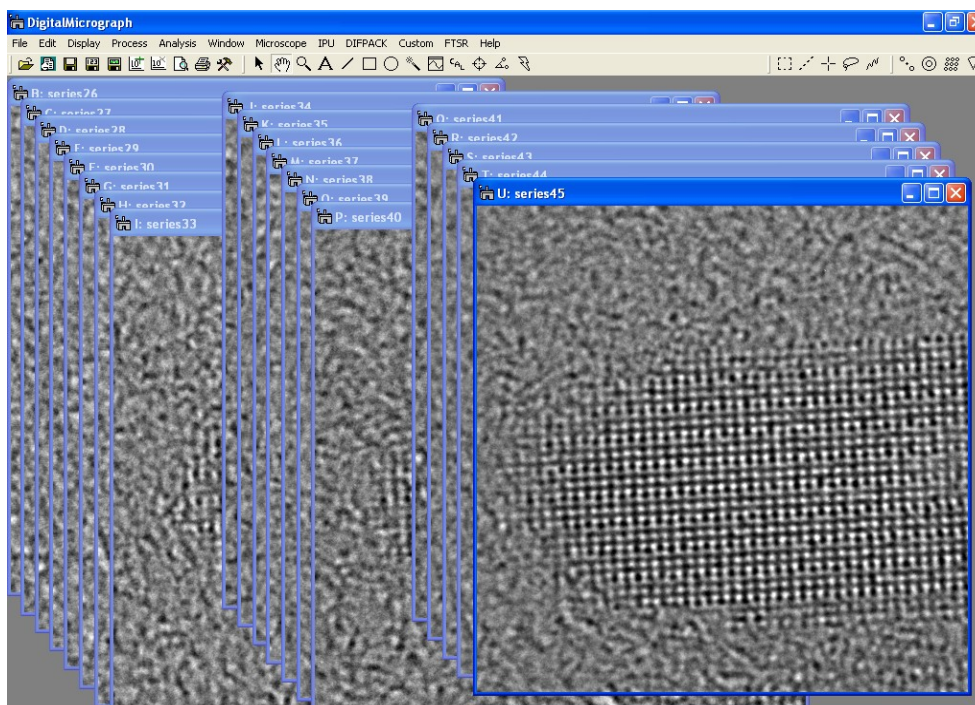


Figura 3.10 Conjunto de 20 imagens adquiridas por série focal.

Esta série focal foi adquirida de um típico aglomerado de nanopartículas da HA37, altamente cristalinas, de 80 – 100 nm de comprimento e 8.5 – 10 nm de largura, como mostra a Figura 3.11a. A área enquadrada nesta figura indica a região onde a FSR foi realizada. Já, a Figura 3.11b mostra a função de onda restaurada, com correção de aberração esférica ($C_s = 0$ nm), depois de ter selecionado as melhores imagens do conjunto das 20 e ter aplicado o procedimento de análise. A indexação da FFT mostrou uma orientação próxima ao eixo de zona $[10-10] = [100]$ da HA. O crescimento preferencial das partículas se dá ao longo do eixo

c da hidroxiapatita, como é indicado pela seta, com o plano (01-10) paralelo à borda da partícula. Os espaçamentos interplanares paralelos e perpendiculares à direção do eixo c não variam ao longo da extensão da partícula. Observa-se claramente que as bordas da partícula são cristalinas, com uma aparente rugosidade de 0.2 nm, que combina com o espaçamento interplanar (400) da HA.

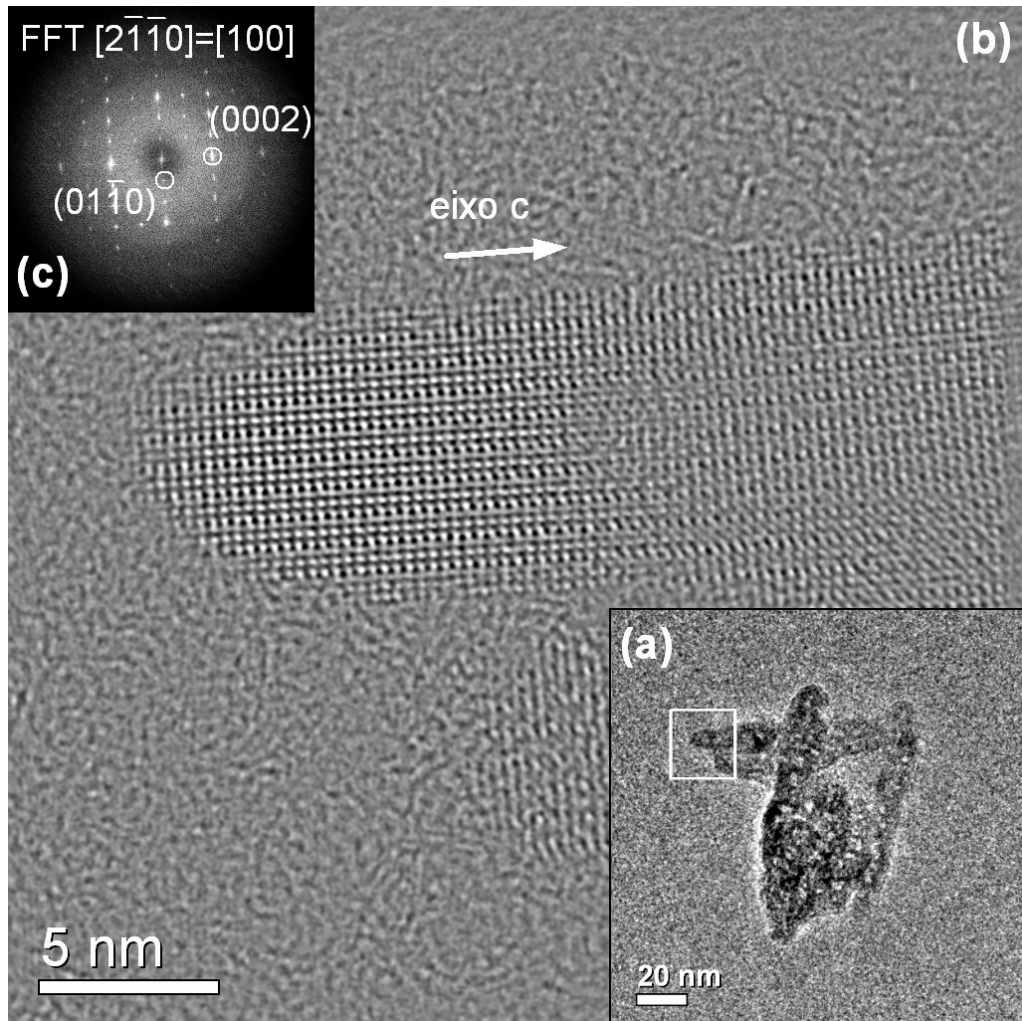


Figura 3.11 (a) Imagem de TEM de um aglomerado de nanopartículas representativas da HA37. (b) Imagem da função de onda eletrônica restaurada, com $C_s = 0$ mm. (c) FFT ao longo do eixo de zona [2-1-10] da HA.

A Figura 3.12 mostra a célula unitária da HA orientada ao longo do eixo de zona [2-1-10] observado na análise da borda da amostra HA37 por HRTEM. Exibem-se os átomos de cálcio em vermelho, os fósforos em azul, e os oxigênios em cinza, assim como os eixos a , b e c da HA.

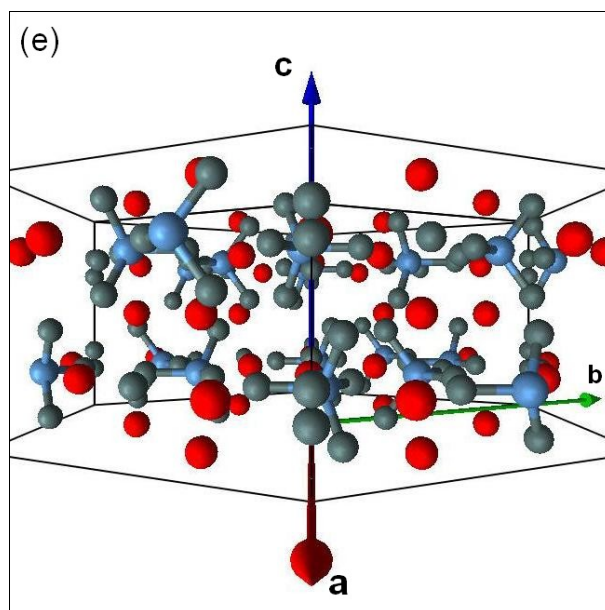


Figura 3.12 Desenho da célula unitária da hidroxiapatita orientada ao longo do eixo de zona [2-1-10].

3.3.2 Modelo de superfície da HA

As Figuras 3.13a e 3.13b são imagens ampliadas de uma imagem escolhida do conjunto da série focal da seção 3.3.1, e rotadas 90 ° em sentido anti-horário, mostrando as duas bordas da partícula observada na Figura 3.11b. Estas imagens foram processadas aplicando um filtro para a subtração do ruído de fundo médio (ABSF, *Average Background Subtraction Filter*), baseado no trabalho de Kilaas (KILAAS, 1998), otimizando os detalhes das colunas atômicas. Nestas condições, os perfis das duas bordas podem ser analisadas facilmente. Observa-se que as bordas apresentam terminações com perfis diferentes. A distribuição de intensidades formam figuras caracterizadas por esferas e bastões brancos, como é indicado na Figura 3.13a. A superfície observada na Figura 3.13a tem como limite uma coluna de bastões brancos, chamando este tipo de borda como Terminação 1. É observada também, nesta figura, a boa correspondência entre o padrão de intensidades da imagem experimental e da imagem simulada, demarcada pelo quadrado branco, e que foi calculada ao longo do eixo de zona [2-1-10] da HA, com 40 nm de defocus da objetiva e com uma espessura da amostra de 7.5 nm. Já a borda observada na Figura 3.13b finaliza na metade dos bastões, chamada Terminação 2.

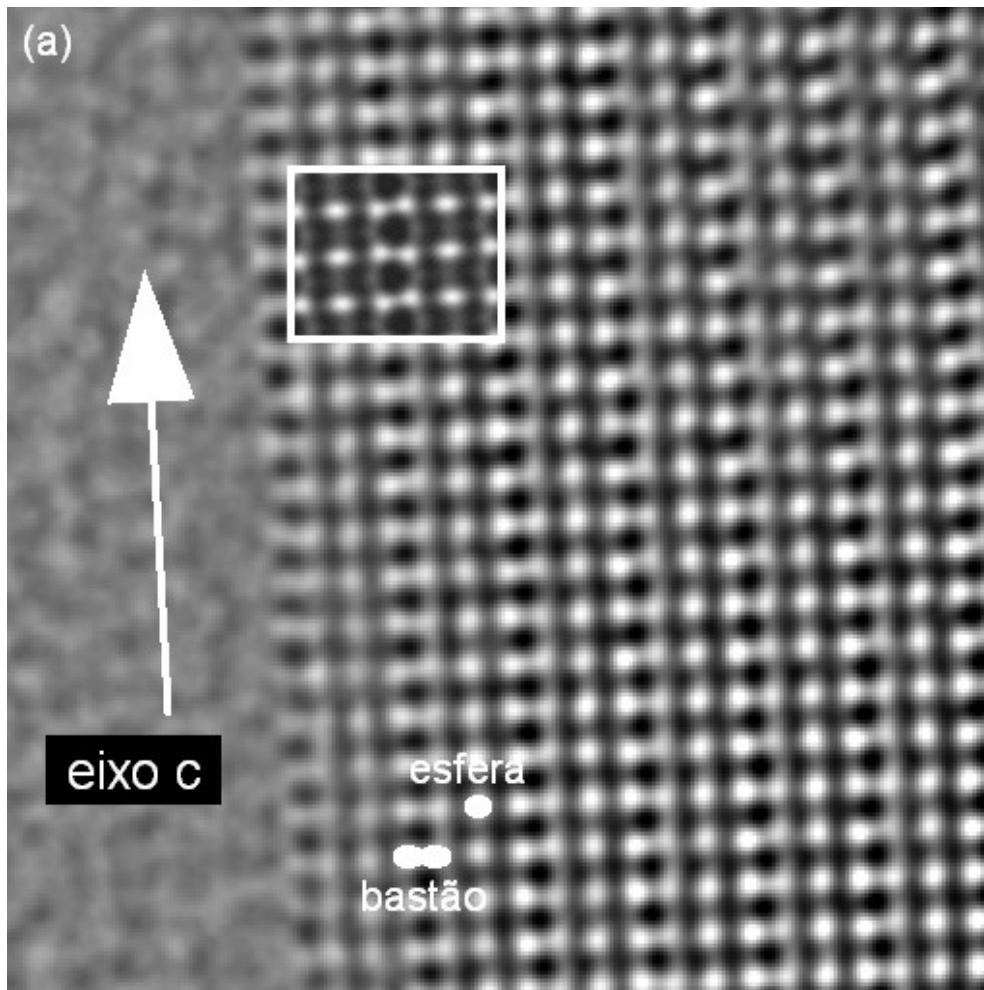


Figura 3.13 (a) Imagem ampliada mostrando em detalhes a distribuição de intensidades em forma de esferas e bastões. A imagem inserida corresponde à simulação da estrutura da HA ao longo do eixo de zona $[2-1-10]$, com um defocus de 40 nm e uma espessura da amostra de 7.5 nm.

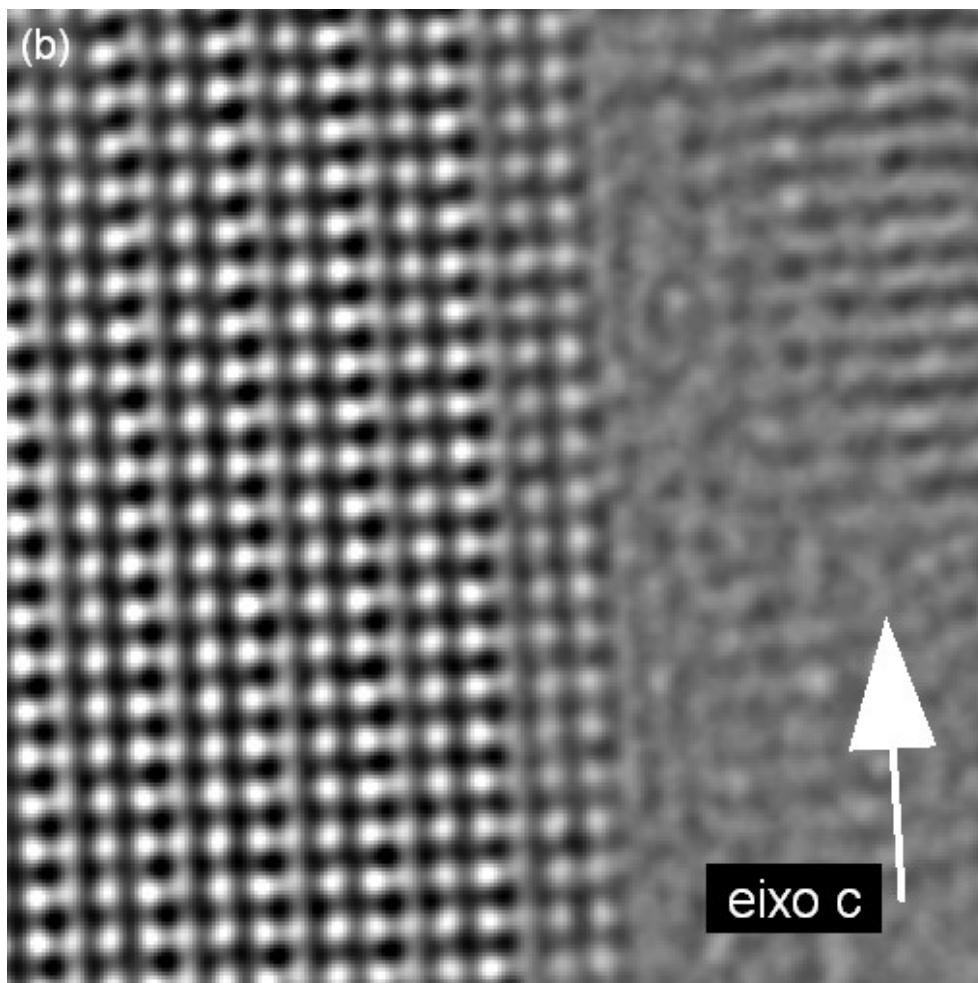


Figura 3.13 (b) Imagem ampliada da outra borda da partícula. A borda termina cortando a metade dos bastões brancos.

A simulação da imagem de alta resolução permitiu determinar as posições atômicas que geram a distribuição de intensidades. A Figura 3.14a mostra a imagem simulada com 40 nm de defocus da objetiva e com uma espessura da amostra de 7.5 nm ao longo do eixo de zona da HA [2-1-10]. Nela são exibidas as posições atômicas do Ca(I), Ca(II) e P, assim como duas linhas retas amarelas que indicam as terminações das bordas da partícula. A Terminação 1 corta, a uma distância de 0.204 nm das hidroxilas, os vértices dos triângulos formados pelos Ca(II), expondo os Ca(II) e os O(III) como superfície mais externa. A Terminação 2 corta as colunas da hidroxila, expondo como superfície mais externa os fosfatos e o Ca(II). A Figura 3.14b mostra um desenho da célula unitária da HA, vista ao longo da direção [0001], para uma melhor visualização do tipo de superfície que definem tanto a terminação 1 como a terminação 2.

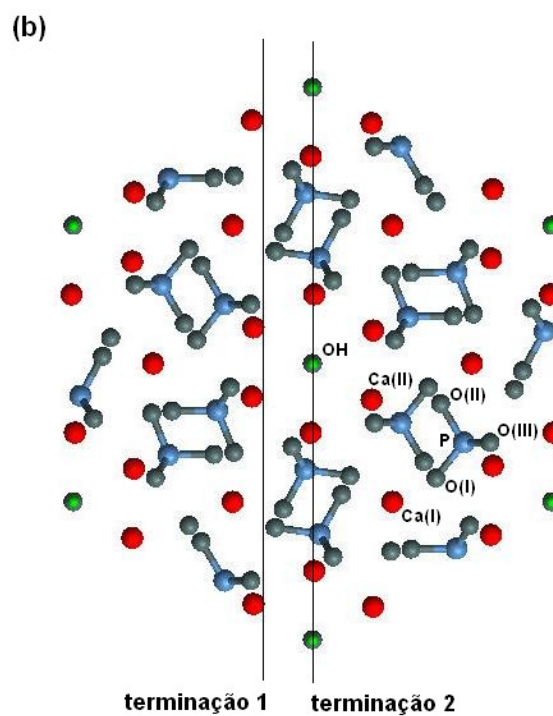
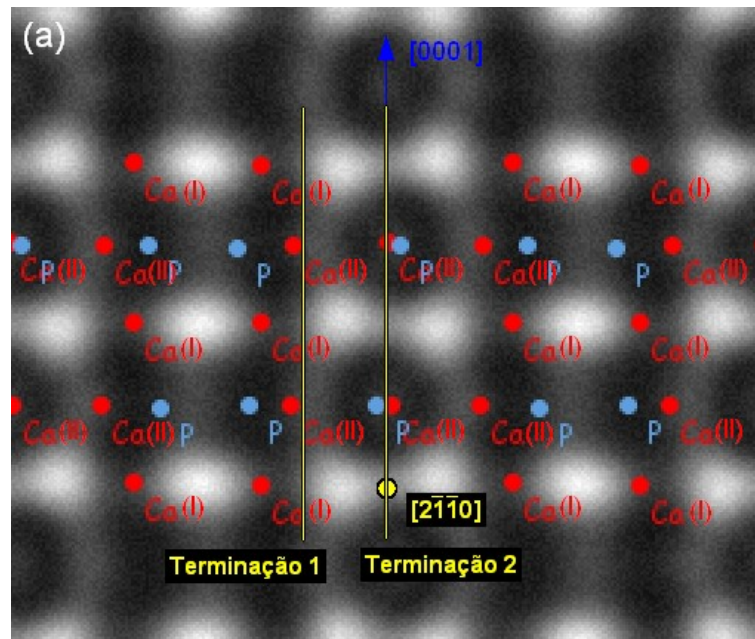


Figura 3.14 (a) Imagem de alta resolução simulada, ao longo do eixo de zona $[2-1-10]$, para um defocus da objetiva de 40 nm e espessura da amostra de 7.5 nm. b) Célula unitária da HA projetada no plano ab. Mostram-se as posições atômicas dos elementos que compõem a HA.

Os átomos Ca(I) e Ca(II) são exibidos em cor vermelha, os P em azul e os O em cinza. As linhas retas indicam as terminações 1 e 2 observadas nas Figuras 3.13a e 3.13b respectivamente.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSÃO

ESTUDO POR HRTEM DE NANOPARTÍCULAS DE CARBONATO HIDROXIAPATITA

O estudo das características estruturais e morfológicas de nanopartículas de carbonato hidroxiapatita foi realizado utilizando-se como referência o material sintetizado em condições de alta temperatura (90 °C) e longa etapa de envelhecimento do precipitado (2 horas). Nestas condições de preparação se assegura que o precipitado possuirá alta cristalinidade.

O outro grupo de amostras analisadas foram carbonato hidroxiapatitas sintetizadas a baixas temperaturas (4 °C). Nesta temperatura, o material produzido possui baixa cristalinidade, com forte presença de fase amorfa. No processo de síntese por via úmida, a nucleação do material começa desde o início da adição dos reagentes, onde a fase sólida continua estruturando-se até a etapa final de envelhecimento, que inicia logo da finalização da adição dos reagentes. A passagem da fase amorfa para a fase cristalina, assim como o grau de cristalinidade das partículas, dependem da duração dessa etapa. Neste trabalho foram analisadas partículas retiradas do meio reacional em diferentes estágios do processo de cristalização: i) logo após a finalização da adição dos reagentes, ii) após uma hora de envelhecimento e iii) após duas horas de envelhecimento.

4.1 CARBONATO HIDROXIAPATITA COM ALTO GRAU DE CRISTALINIDADE

4.1.1 Caracterização química e de estrutural

A fluorescência de raios-X da amostra CHA90 mostrou uma razão molar Ca/P=1.95±0.02, e a espectroscopia de infravermelho um teor de CO₃²⁻ (em %wt) de 13.5. Estes resultados indicam que a substituição dos grupos fosfatos por carbonatos foi próxima a máxima permitida.

A Figura 4.1a mostra o padrão de difração de raios-X da amostra CHA90. Todas as reflexões são características de uma hidroxiapatita cristalina. Nenhum outro pico associado a outras fases cristalinas são detectados. O espectro de infravermelho da amostra, Figura 4.1b,

mostra as bandas vibracionais de uma hidroxiapatita com grupos carbonatos em sítios substitucionais na estrutura. Os modos vibracionais do PO_4^{3-} são detectados em 1091 cm^{-1} e 1041 cm^{-1} (ν_3), 962 cm^{-1} (ν_1), 604 cm^{-1} e 567 cm^{-1} (ν_4) e 471 cm^{-1} (ν_2). Observa-se intensas bandas em 1458 cm^{-1} , 1421 cm^{-1} e 874 cm^{-1} , correspondentes à substituição total permitida, do PO_4^{3-} pelo CO_3^{2-} , com um teor de porcentagem em peso de 13.5 segundo medidas obtidas por espectroscopia de massas. As bandas largas com grande intensidade em 3448 cm^{-1} e 1641 cm^{-1} , correspondem à água estrutural e absorvida, respectivamente. Observa-se uma pequena porcentagem de substituição de OH^- pelo CO_3^{2-} , pela presença de uma banda fraca em 1547 cm^{-1} . A ausência de bandas de OH^- em 3572 cm^{-1} e 631 cm^{-1} confirmam a forte substituição do PO_4^{3-} pelo CO_3^{2-} .

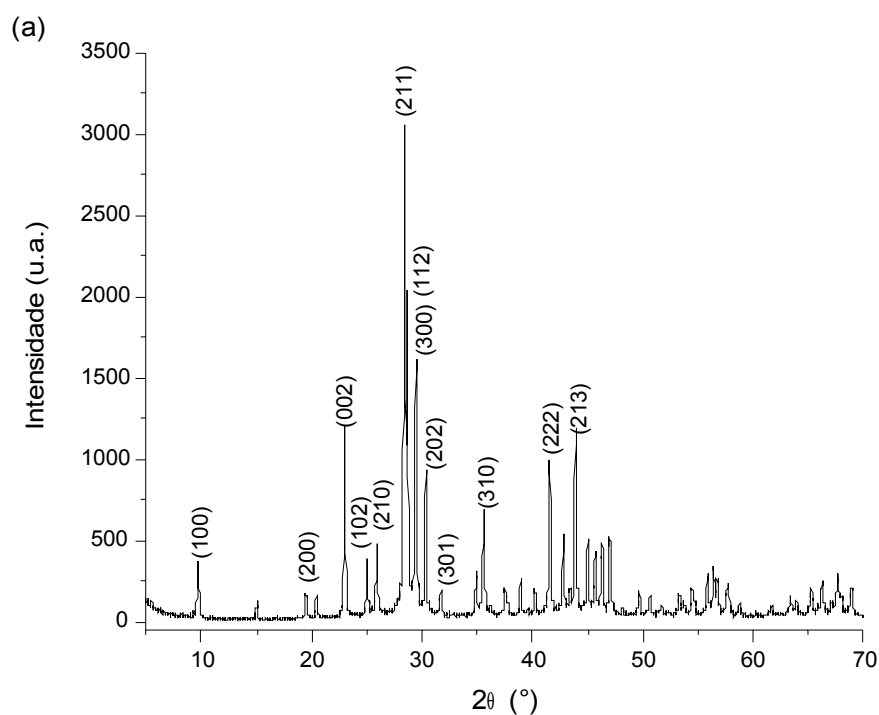


Figura 4.1 (a) Padrão de XRD da CHA90 por radiação síncrotron, exibindo uma única fase caracterizada como hidroxiapatita.

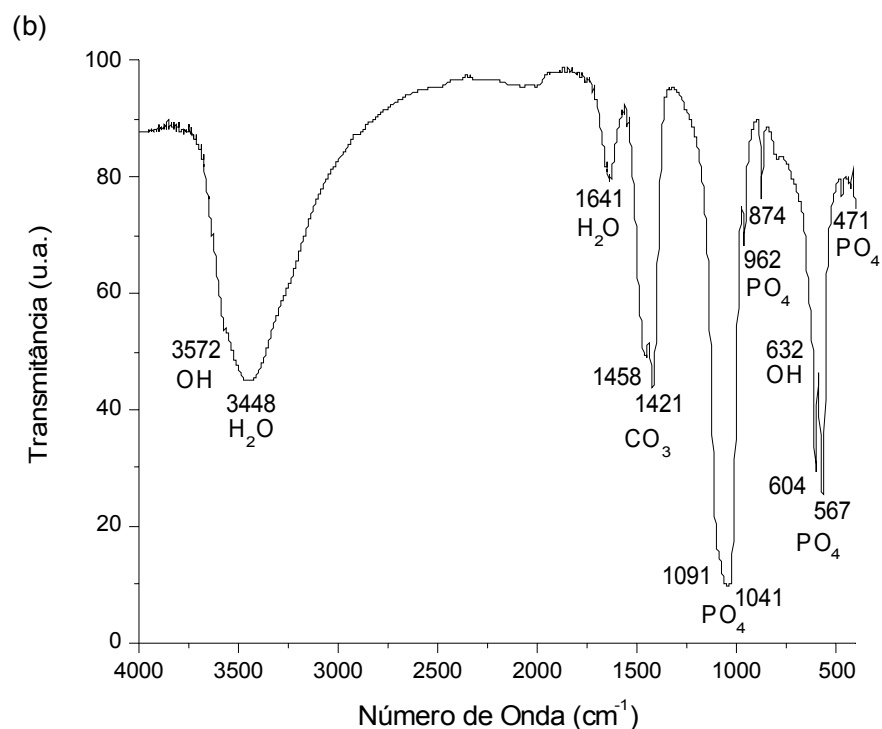


Figura 4.1 (b) Espectro de FTIR mostrando as bandas vibracionais dos grupos funcionais da hidroxiapatita carbonatada.

4.1.2 Caracterização por microscopia eletrônica

Observações de TEM em baixas magnificações ($\times 50.000$) mostram que a amostra CHA90 é constituída por grandes aglomerados de nanopartículas com morfologia caracterizada como de tipo floco. As Figuras 4.2a e 4.2b mostram dois aglomerados típicos da CHA90 formados por partículas de 50nm a 100nm. As difrações de elétrons de área selecionada (SAED, *Selected Area Electron Diffraction*) contendo este tipo de aglomerados, que estão inseridas nessas figuras, mostraram padrões de anéis de um material policristalino, com os espaçamentos interplanares de 0.820 nm, 0.410 nm, 0.382 nm, 0.359 nm, 0.348 nm, 0.313 nm, 0.298 nm, 0.284 nm, 0.278 nm, 0.275 nm, 0.261 nm. Levando-se em conta o erro experimental da ordem de 5% nas medidas por microscopia eletrônica, estas distâncias correspondem aos planos de reflexão (100), (200), (111), (201), (002), (102), (210), (211), (112), (300), (202) de uma carbonato hidroxiapatita, respectivamente (HA: PCPDF 09-0432; CHA: PCPDF 19-0272).

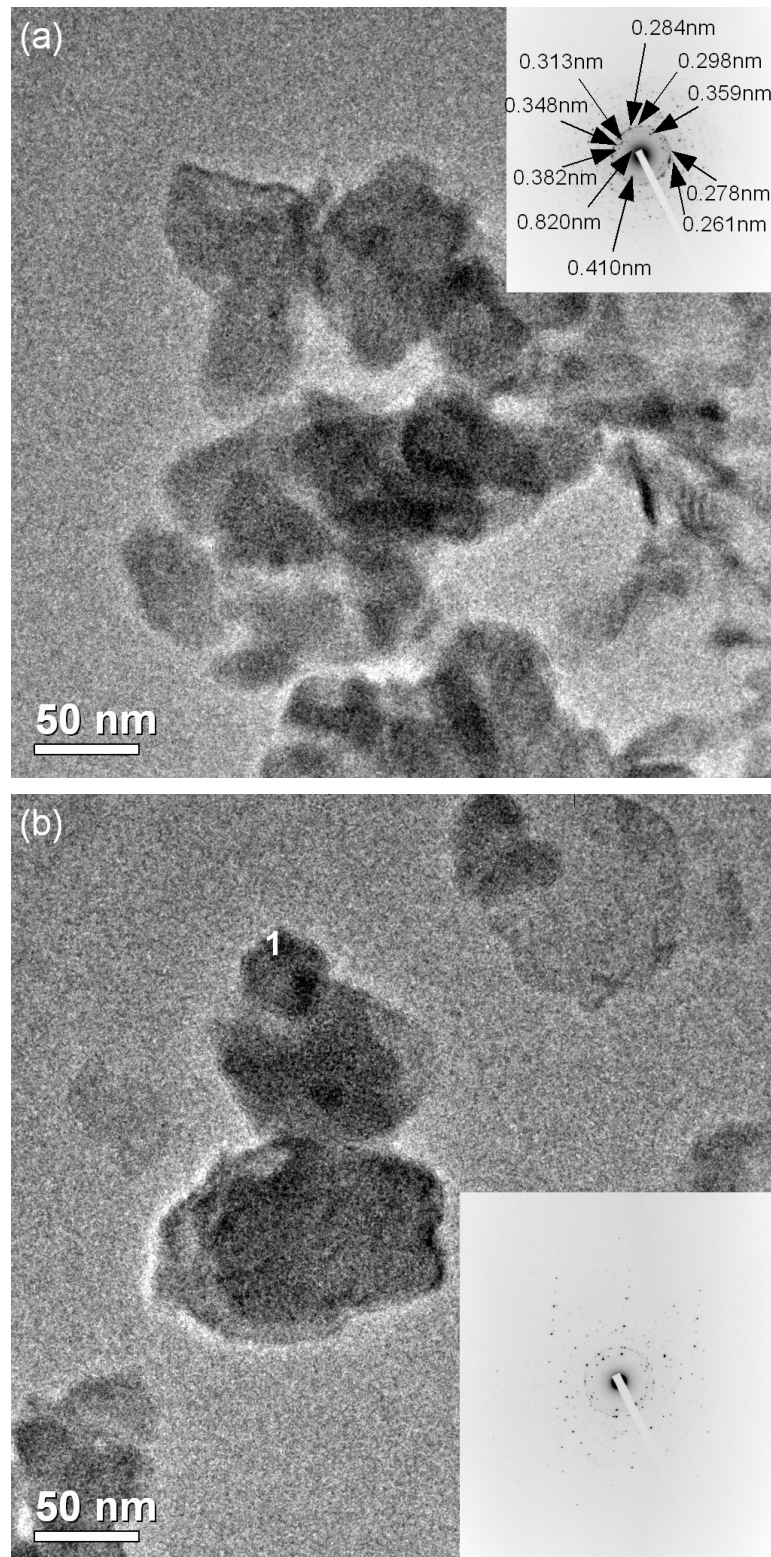


Figura 4.2 (a) Imagem por TEM da amostra CHA90, mostrando um aglomerado de nanopartículas em forma de flocos. A SAED mostra padrões de material policristalino, com espaçamentos interplanares da carbonato hidroxiapatita. (b) Imagem por TEM da amostra CHA90, mostrando outro aglomerado de nanopartículas em forma de flocos. A SAED mostra padrões de material policristalino.

Uma região do aglomerado observado na Figura 4.2a foi analisada em alta resolução (ver Figura 4.3a). Observa-se que grande parte dessa região ficou na condição de dois feixes, mostrando um espaçamento interplanar 0.383 nm, correspondente ao plano (111) da CHA. Uma pequena parcela ficou orientada próxima ao eixo de zona $[5,-1,-4,12]$ da carbonato hidroxiapatita. A Figura 4.3b mostra uma imagem ampliada desta região. Nela observa-se a boa correspondência da imagem simulada (sd1), calculada ao longo do $[5,-1,-4,12]$, com um defocus da objetiva de 10 nm e uma espessura da amostra de 7.4 nm.

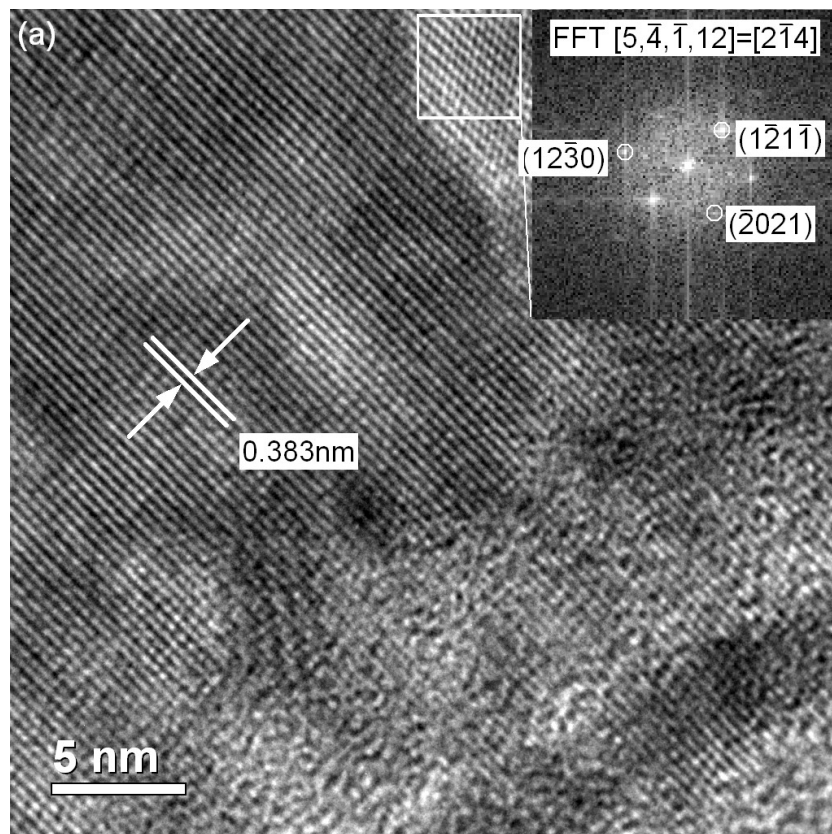


Figura 4.3 (a) Imagem de alta resolução de uma região do aglomerado da Figura 4.2a. A indexação da FFT da área enquadrada indica que essa região cristalina está próxima ao eixo de zona $[5,-4,-1,12]$ da CHA.

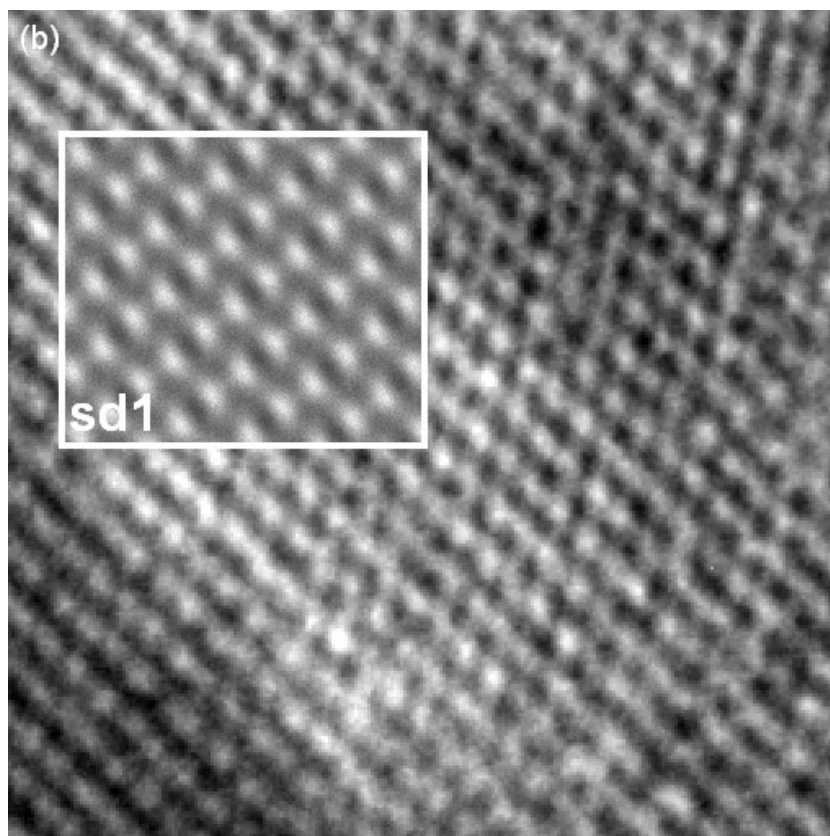


Figura 4.3 (b) Imagem ampliada mostrando a boa correspondência da imagem simulada (sd1) com um defocus de 10 nm e espessura de 7.4 nm.

A Figura 4.4a mostra a imagem de alta resolução da região 1 observada na Figura 4.2b. Esta imagem revela que a partícula possui um o carácter policristalino, a nível nanométrico, com domínios cristalinos de 2 – 5 nm. A partícula possui faces cristalinas bem definidas. As faces e algumas região do interior da partícula possuem espaçamentos interplanares de 0.267 nm e 0.304 nm, correspondentes aos planos de difração (20-22) e (21-30) de carbonato hidroxiapatita, respectivamente. Observa-se também uma pequena região amorfa *A*. Toda esta configuração não segue modelo *core / shell* proposto na literatura (REY, 2007), onde o interior das nanopartículas seriam cristalinos e a superfície seria amorfa.

O difratograma inserido nesta figura mostra a FFT de uma região cristalina da partícula indicada pela letra C, próxima ao eixo de zona $[-5,4,1,18]$ da carbonato hidroxiapatita. Uma análise mais rigorosa dessa região mostra que o contraste na imagem muda de um ponto branco para um negro em menos de um parâmetro de rede *c* (0.46 nm), como se observa na imagem ampliada da Figura 4.4b. Este tipo de mudanças são típicas das imagens de *anti-phase boundaries* (WILLIAMS, 2009), onde a cada lado do defeito planar

observam-se duas fases, empilhadas de forma contrária, na mesma direção cristalográfica. Para entender nosso caso, recorreremos à simulação de imagens. Elas mostraram que essas mudanças acontecem para uma variação de defocus de 45 nm, entre -60 nm e -15 nm, ou para uma variação na espessura da amostra de mais de 8 nm. No caso da hidroxiapatita carbonatada estas alteração locais no contraste poderiam estar ligadas a defeitos locais na estrutura da HA produzidos pela substituição do PO_4^{3-} pelo CO_3^{2-} . A Figura 4.4b mostra uma imagem simulada (sd2), com um defocus de -15 nm e uma espessura da amostra de 9.7 nm.

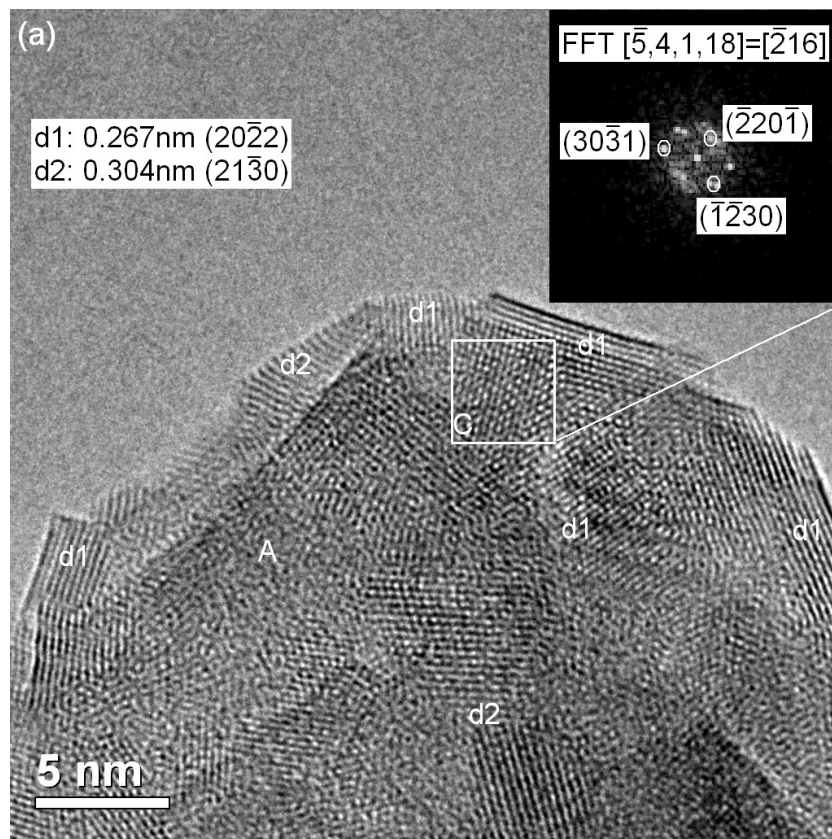


Figura 4.4 (a) Imagem por HRTEM da região 1 indicada na Figura 4.2b. A indexação da FFT da área enquadrada indica que essa região está próxima ao eixo de zona $[-5,4,1,18]$ da CHA.

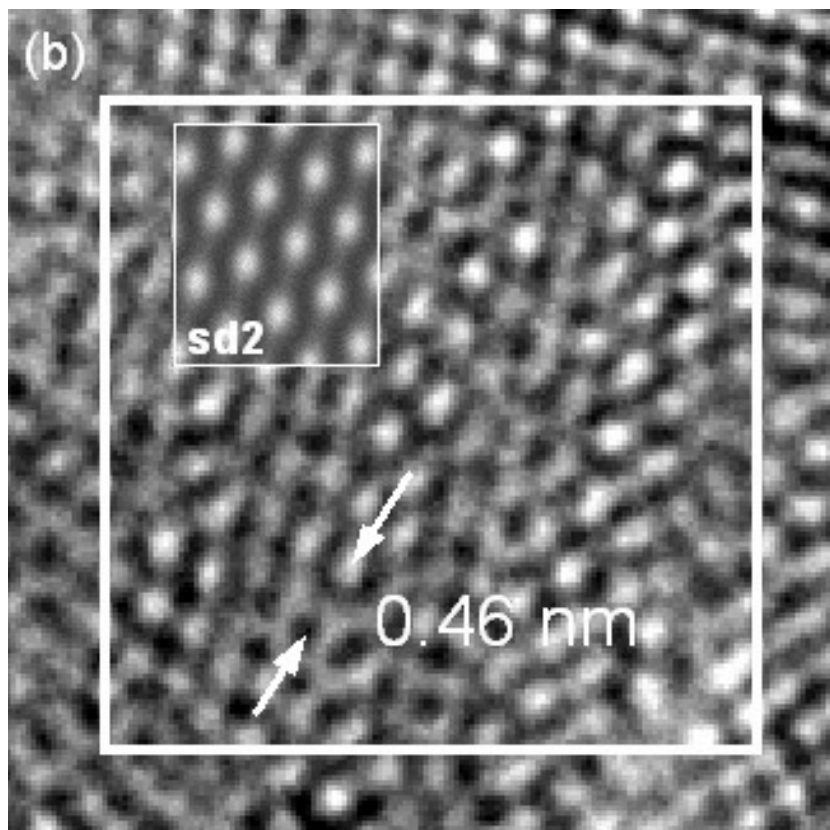


Figura 4.4 (b) Imagem ampliada mostrando a boa correspondência da imagem simulada (sd2), com um defocus de -15 nm e uma espessura da amostra de 9.7 nm.

4.2 CARBONATO HIDROXIAPATITA EM DIFERENTES ETAPAS DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO

4.2.1 Caracterização química e de estrutural

As amostras de B-CHA sintetizadas a 4 °C foram obtidas após 0, 1 e 2 horas de tempo de envelhecimento. Elas apresentaram um alto teor de carbonato, entre 8 e 10 % wt, mas uma razão Ca/P mais baixa que a esperada para uma carbonato apatita do tipo B, como mostra a Tabela 4.1. A substituição do fosfato pelo carbonato tem como resultado um aumento da razão Ca/P para valores maiores que 1.67.

Tabela 4.1 Resultados da análise química por fluorescência e espectroscopia de massas.

Amostra	Ca/P \pm 0.02 ^a	CO ₃ ²⁻ (%wt.) ^b
nCHA-0	1,68	9,8
nCHA-1	1,69	8,4
nCHA-2	1,69	8,6

^a Valores obtidos por análise química.

^b Valores obtidos por espectroscopia de massas.

A redução da temperatura de síntese diminuiu a cristalinidade do sistema e permitiu que o início do processo de cristalização da hidroxiapatita carbonatada fosse investigado por HRTEM. A Figura 4.5a mostra os padrões de difração de raios-X dos três tipos amostras, nCHA-0, nCHA-1, nCHA-2, mais uma delas (nCHA-2) submetida a tratamento térmico a 900 °C por uma hora. As amostras não tratadas possuem padrão de difração amorfo. Através dos padrões de difração não é possível observar diferenças estruturais entre as amostras nCHA-0, nCHA-1, nCHA-2. A amostra nCHA-2 submetida a tratamento térmico a 900 °C mostrou um padrão de difração cristalino, típico de uma hidroxiapatita. Isto indicou que a amostra nCHA-2 já possuía uma estequiometria de uma hidroxiapatita ou de um de seus precursores, antes do tratamento térmico.

A Figura 4.5b mostra os espectros de infravermelho por transformada de Fourier das amostras nCHA-0, nCHA-1 e nCHA-2, e a Tabela 4.2 lista os modos vibracionais, comparando-os com os modos observados nas amostras sintetizadas a 3 e 37 °C

(hidroxiapatita) e 90 °C (carbonato hidroxiapatita). A análise por FTIR mostra bandas vibracionais de íons carbonatos na região 1400 a 1500 cm^{-1} típicas de uma hidroxiapatita dopada com íons carbonatos substituindo grupos PO_4^{3-} e OH^- . Entretanto, as bandas dos fosfatos apresentam forte alargamento que aumenta com a redução do tempo de envelhecimento da amostra. Este alargamento está provavelmente relacionado a uma forte desordem local que é bem superior à observada na amostra sintetizada em 90 °C, onde a desordem estrutural é somente causada pela substituição de grupos PO_4^{3-} e OH^- por CO_3^{2-} . No caso das amostras sintetizadas em baixas temperaturas outros fatores devem ser responsáveis pela desordem na estrutura. Entretanto, poucas informações podem ser obtidas dos espectros de FTIR das amostras, devido ao alargamento das bandas vibracionais. Estas informações se restringem à identificação de bandas de carbonato com forte intensidade indicando a substituição do PO_4^{3-} e CO_3 e a de bandas largas 1630 cm^{-1} e em 3310 cm^{-1} devido à água de cristalização e ligada a estrutura da HA, respectivamente.

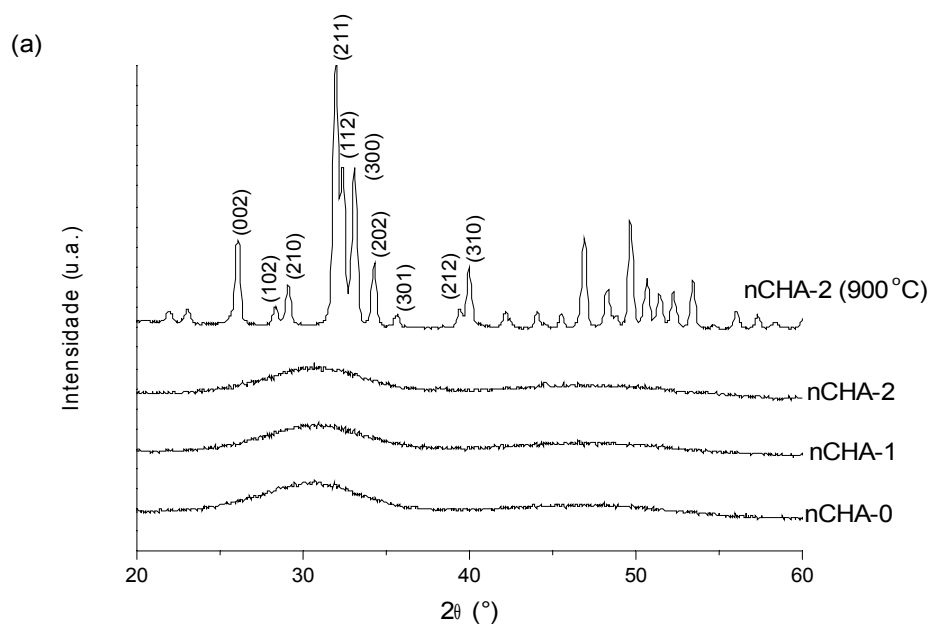


Figura 4.5 (a) Padrão de XRD da nCHA-0, nCHA-1, nCHA-2 e nCHA-2 com tratamento térmico a 900 °C.

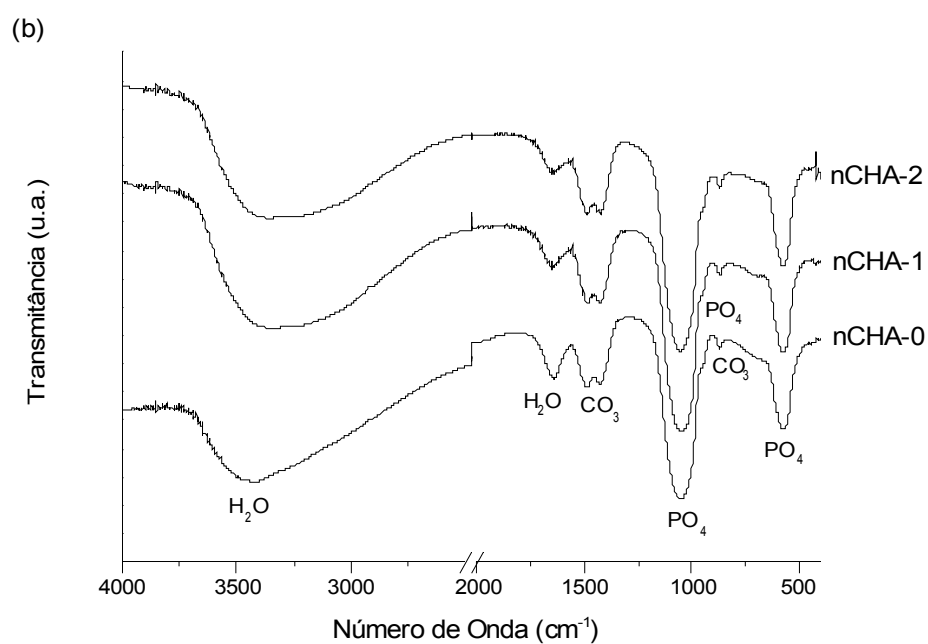


Figura 4.5 (b) Espectro de FTIR mostrando as bandas vibracionais dos grupos funcionais da carbonato hidroxiapatita.

Tabela 4.2 Modos vibracionais das diferentes amostras analisadas.

Modo vibracional ^a	HA37	HA4	CHA90	nCHA-0	nCHA-1	nCHA-2
$\nu_5(\text{OH})$	3568	--	3572	--	--	--
$\nu_1(\text{H}_2\text{O})$	3439	3441	3448	3429	3318	3304
$\nu_3(\text{H}_2\text{O})$	1641	1641	1641	1641	1647	1647
$\nu_3(\text{A-CO}_3)$	-	-	1547	1545	1544	1545
$\nu_3(\text{B-CO}_3)$	1457	1487	1458	1489	1489	1490
	1423	1424	1421	1425	1423	1425
$\nu_3(\text{PO}_4)$	1094	1096	1091	1051	1047	1051
	1034	1032	1041			
$\nu_1(\text{PO}_4)$	962	964	962	947	947	947
$\nu_2(\text{CO}_3)$	874	874	874	870	870	870
OH	632	--	632	--	--	--
$\nu_4(\text{PO}_4)$	602	604	604	572	572	602
	565	563	567			567
$\nu_2(\text{PO}_4)$	472	--	471	--	--	--

^a Unidades de cm^{-1} .

A técnica da Dessorção Termo-programada associada a espectroscopia de massas foi

utilizada para caracterizar os sítios ocupados pelos grupos carbonato na estrutura da HA. A medida foi realizada a partir da quantificação da concentração de CO₂ liberada pela amostra durante o tratamento térmico de 25 a 900 °C. A Figura 3.19 mostra os espectros das amostra de carbonato hidroxiapatita sintetizadas a 4 °C e o espectro da amostra sintetizada a 90 °C. Observa-se que na amostra sintetizada em alta temperatura a liberação do carbonato ocorre principalmente em altas temperaturas de aquecimento, correspondendo a sítios fortemente ligados à estrutura da HA. Para esta amostra, a dessorção do carbonato só acontece a temperaturas de 750 a 1050 °C, o que corresponde a ocupações do CO₃²⁻ nos sítios da hidroxila (Tipo A) e do fosfato (Tipo B) (LEGEROS, 1991). Esta situação muda drasticamente quando baixamos a temperatura de síntese para 4 °C. Para estas amostras, observa-se dessorção do CO₃²⁻ principalmente em sítios mais fracamente ligados à estrutura da HA, correspondendo a temperaturas de 377 °C, 550 °C, 602 °C e 638 °C.

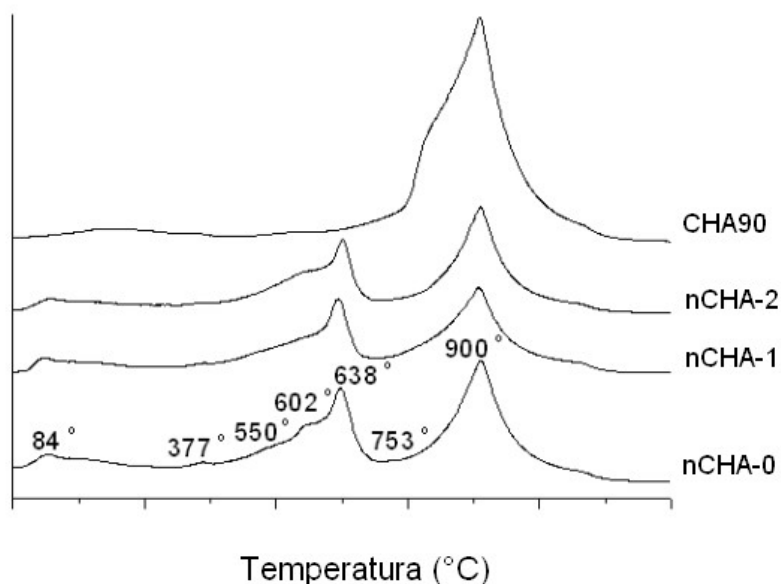


Figura 4.6 Resultados da caracterização por espectroscopia de massas das carbonato hidroxiapatitas sintetizadas a 4 °C com 0, 1 e 2 horas de tempo de envelhecimento; e a 90 °C com 2 horas de tempo de envelhecimento.

4.2.2 Caracterização por microscopia eletrônica

Como é revelado pelas análises de XRD, FTIR, as carbonato hidroxiapatitas

sintetizadas em baixa temperatura são parcialmente hidratadas e constituídas por uma forte contribuição de uma fase desordenada/amorfa. Estas características tornam o sistema muito sensível e instável sob a ação do feixe de elétrons, introduzindo, assim, grandes dificuldades para a sua investigação por HRTEM. É importante ressaltar que as partículas ao serem analisadas mantinham-se estáveis sob a incidência do feixe de elétrons somente por poucos minutos, ou mesmo segundos. Por isto, um procedimento especial, muito cuidadoso, foi então aplicado para discriminar estruturas cristalinas induzidas (produtos de decomposição) e não induzidas (fases precursoras e fases final de conformação) pela alta energia do feixe de elétrons. Primeiro, micrografias foram registradas em diferentes tempos de observação: no instante inicial da análise, segundos depois de ter dado início à análise, e alguns minutos depois, encerrando a análise. Segundo, analisava-se através da FFT diferentes de regiões nanométricas de cada uma das imagens. Fazia-se, então, a correspondência sistemática com os difratogramas calculados de todas as estruturas listadas na Tabela 2.1. Uma aproximação estatística foi aplicada na determinação das orientações mais prováveis para as regiões cristalinas avaliadas.

4.2.2.1 Carbonato hidroxiapatita na fase anterior à cristalização

A Figura 4.7a mostra uma imagem de alta resolução de um aglomerado de nanopartículas da amostra retirada do meio reacional logo após o final da etapa de adição dos reagentes e liofilizada (nCHA-0). Claramente observamos na imagem de alta de resolução e na sua correspondente FFT nanopartículas arredondadas amorfas de 20 – 50 nm de tamanho. A fase amorfa começa a se cristalizar segundos depois pela interação com o feixe de elétrons como mostra a Figura 4.7b, observando-se uma fase cristalina com espaçamentos interplanares de 0.251 nm, 0.265 nm, 0.278 nm, 0.289 nm e 0.294 nm próprios de uma estrutura apatita. Isto sugere que o material amorfo possui uma estequiometria apropriada para a cristalização da apatita. Nos duas imagens não se observa o modelo cristalino de *core/shell* sugerido na literatura (REY, 2007).

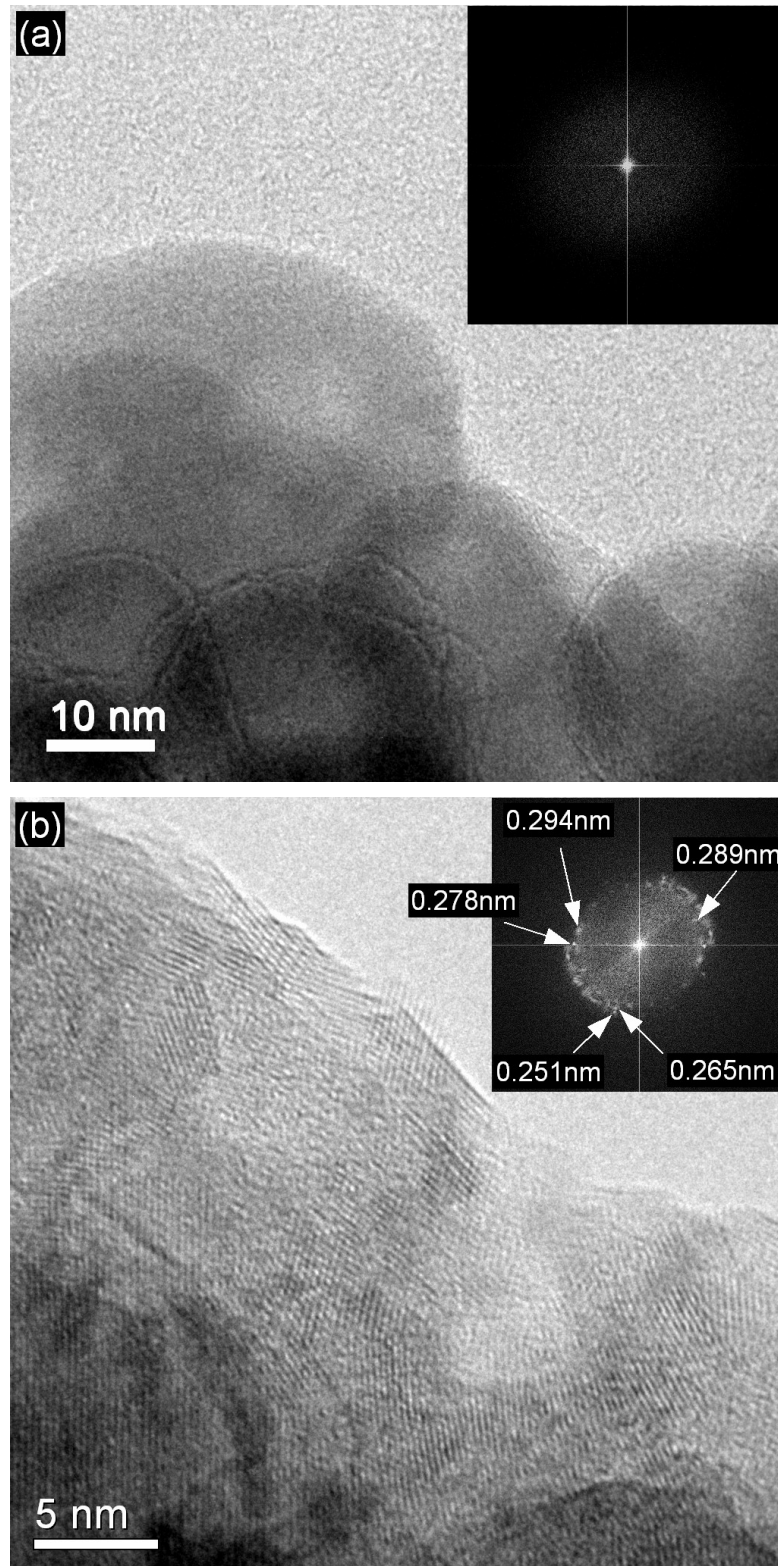


Figura 4.7 (a) Imagem por HRTEM da amostra nCHA-0 no instante inicial da observação. O difratogramas inserido mostra uma fase é amorfa. (b) Imagem obtida segundos depois do início às observações, exibindo a cristalização induzida pelo feixe de elétrons.

4.2.2.2 Carbonato hidroxiapatita no início da cristalização

As imagens por HRTEM da amostra retirada do meio reacional após 1 hora de envelhecimento e submetida a liofilização, nCHA-1, mostrou a coexistência de grandes regiões amorfas com domínios cristalinos muito pequenos, nucleados randomicamente e em processo de formação. A Figura 4.8 mostra a imagem de alta resolução da amostra nCHA-1 no instante inicial de observação, exibindo a mistura de regiões amorfas com regiões cristalinas, de distâncias interplanares médias de 0.340, 0.316, 0.287, 0.53, 0.204 e 0.178 nm. Nessa figura distinguem-se também três regiões cristalinas identificadas como região 1, 2 e 3.

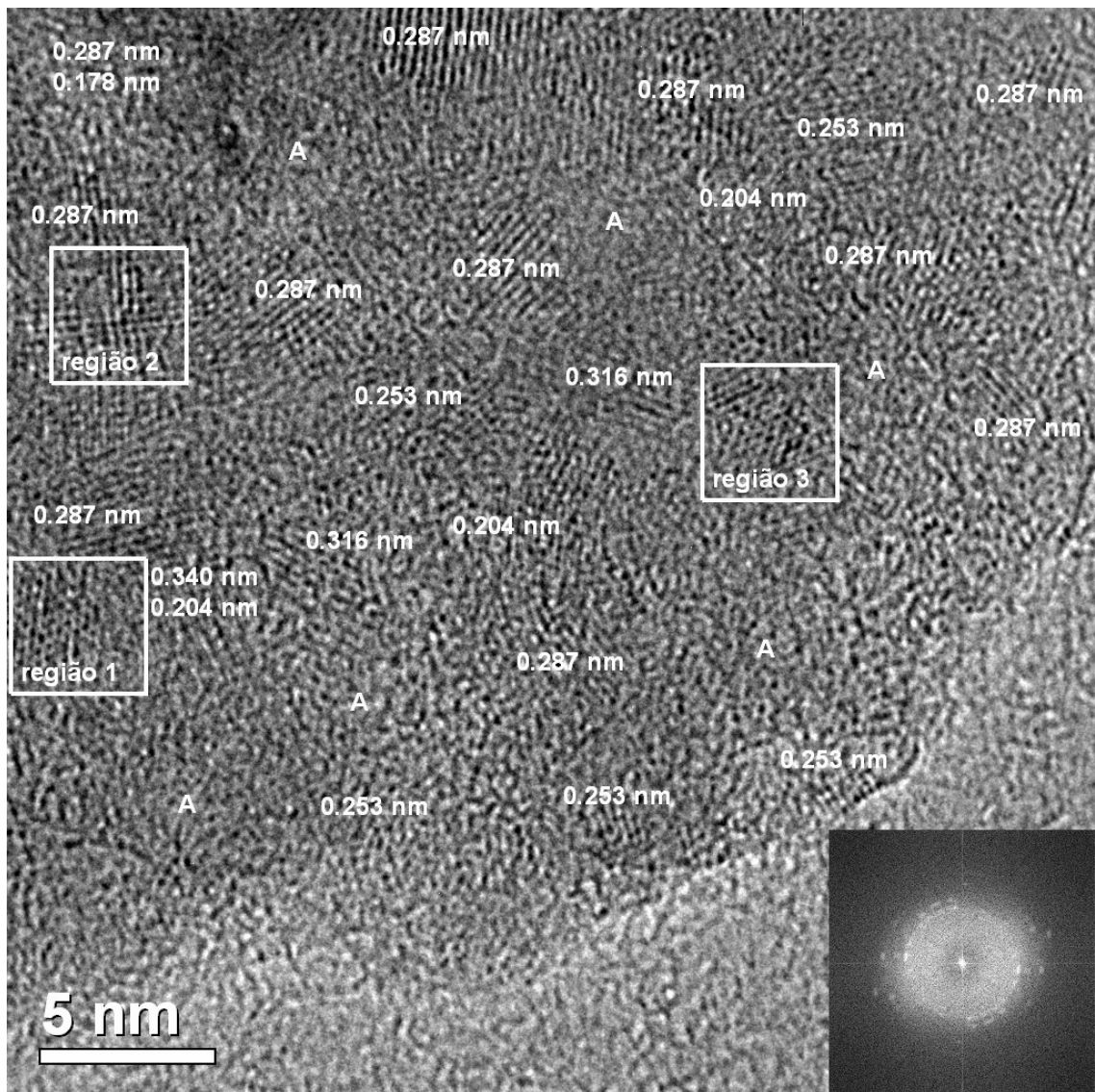


Figura 4.8 Imagem por HRTEM da amostra n-CHA1 no início das observações.

A Figura 4.9 mostra a FFT da região 1 indicada na Figura 4.8. Dessa FFT foram obtidos os dados cristalográficos dos planos de difração 0, 1 e 2, mostrados na Tabela 4.3, e que estão indicados na figura. Com esses valores a imagem FFT foi calibrada no JEMS, e consecutivamente comparada com os eixos de zona das estruturas cristalinas listadas na Tabela 2.1 do Capítulo 2, dentro de um erro de 5%. Esta calibração é observada de forma didática, como a máscara de círculos amarelos, definida pelas coordenadas dos vetores 0 e 1.

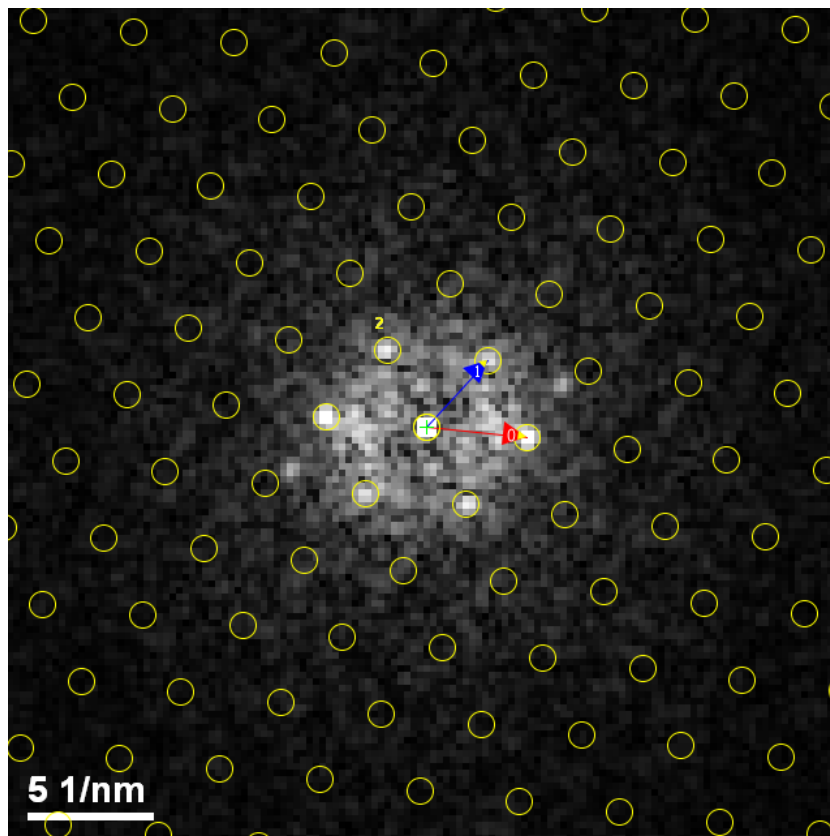


Figura 4.9 FFT obtida da região 1 indicada na Figura 4.8.

Tabela 4.3 Dados cristalográficos da FFT mostrada na Figura 4.9.

Ponto	Distância (1/nm)	Ângulo referente a 0 (°)
0	3,999	--
1	3,578	53.26
2	3,423	55.54

Se uma estrutura cristalina apresenta um eixo de zona com os mesmos valores dos espaçamentos interplanares e ângulos relativos entre os diferentes planos de difração, dentro do 5% do erro, esse eixo de zona é identificado como possível solução à indexação da FFT, e é identificado na projeção estereográfica da estrutura cristalina. A Figura 4.10 mostra três projeções estereográficas de três estruturas cristalinas diferentes; a B-CHA, brushita e β -TCP, para o caso da análise de uma FFT de uma região cristalográfica exibida mais na frente. Como se observa nesses exemplos, em alguns casos, mais de duzentos eixos de zona podem corresponder à FFT.

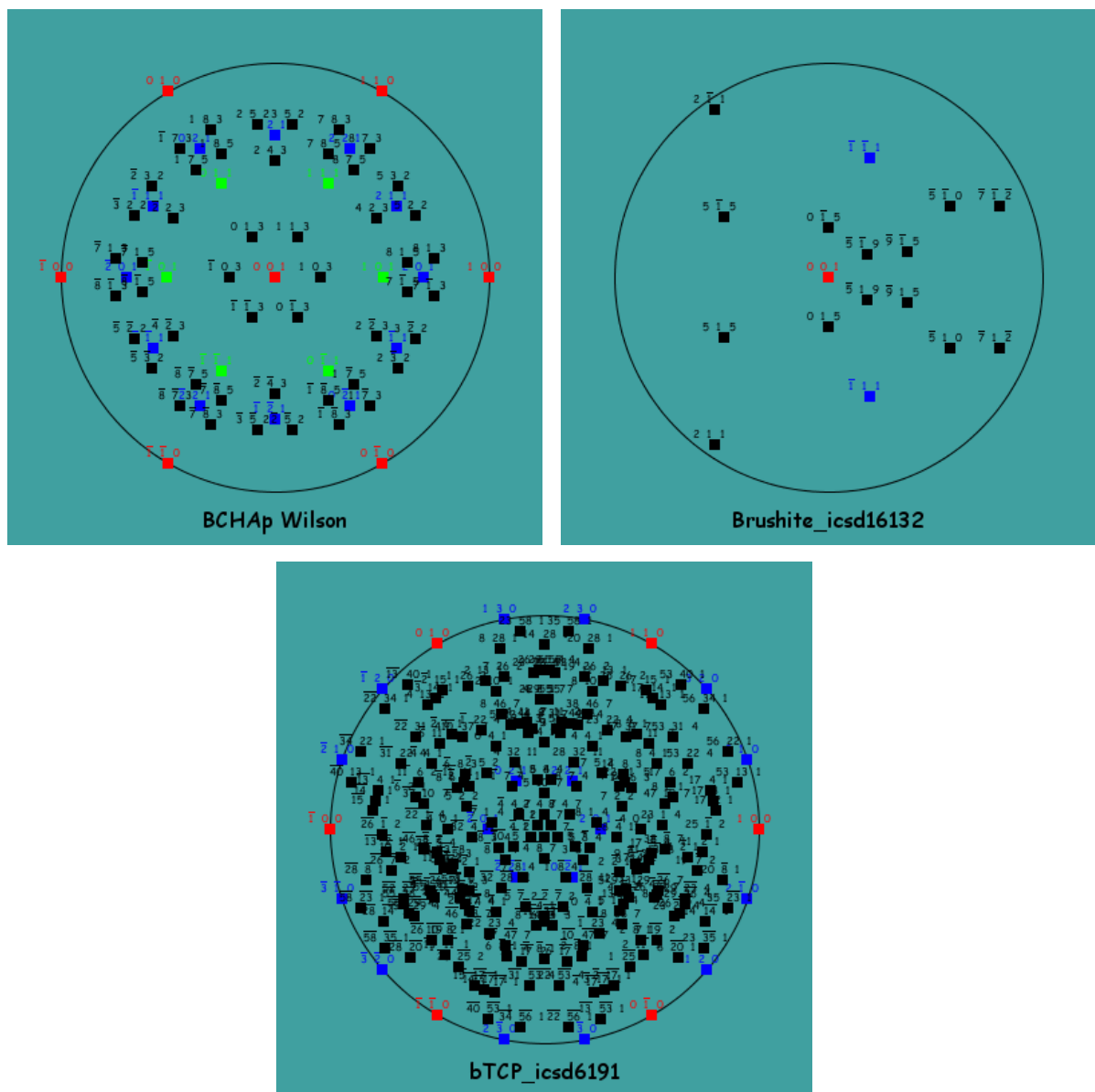


Figura 4.10 Resultados da correspondência entre os dados de uma FFT e os eixos de zona de três estruturas cristalinas: modelo 1 da carbonato hidroxiapatita, brushita e β -TCP.

Cada solução da projeção estereográfica pode ser visualizada individualmente, permitindo determinar o grau de correspondência com a FFT. Alguns eixos de zona são excluídos do conjunto das soluções, já que embora apresentem os mesmos valores dos espaçamentos interplanares e ângulos, dentro do 5% do erro, não apresentam o mesmo padrão de difração. Isto é mostrado na Figura 4.11. A simulação do difratograma à esquerda, plotada em cima do difratograma da imagem experimental, não corresponde à distribuição da difração. A simulação do difratograma à direita apresenta uma boa correspondência, podendo ser considerado solução.

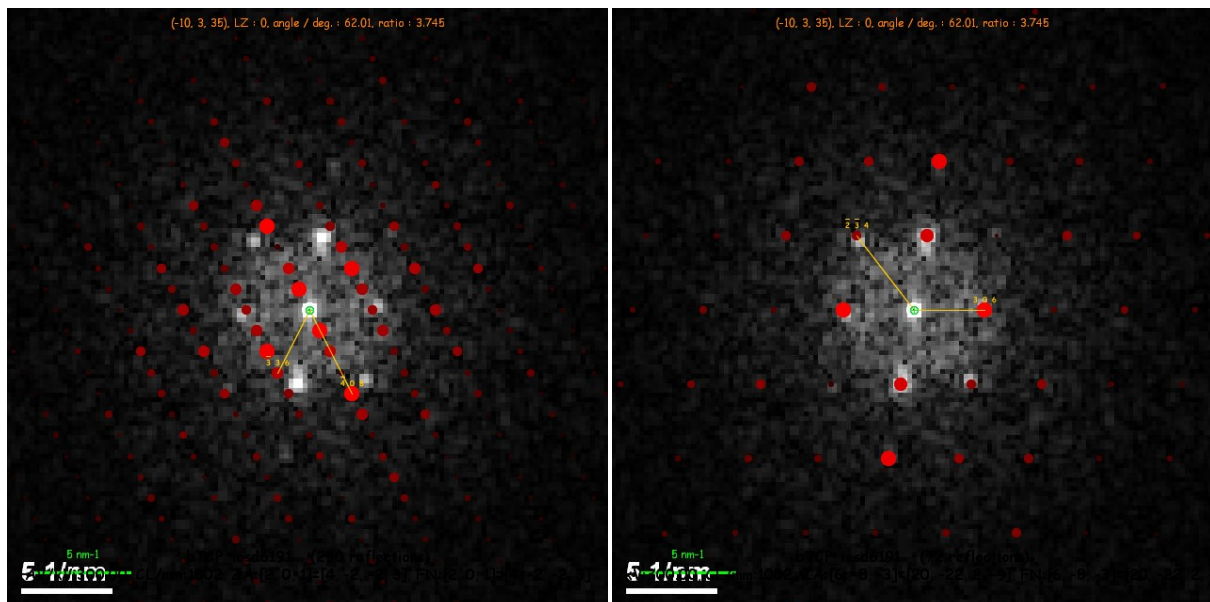


Figura 4.11 Imagens da correspondência entre dois eixos de zona e um FFT.

A Tabela 4.4 mostra os resultados da análise do processo de correspondência entre a FFT, mostrada na Figura 4.9 e as diferentes estruturas cristalinas avaliadas.

Tabela 4.4 Resultados obtidos da correspondência entre os dados cristalográficos da região 1 na Figura 4.8 com diferentes estruturas cristalinas.

Estrutura	Número de eixos de zona	Eixo de Zona	Distâncias (1/nm)	Ângulos (°)
HA (hex, Posner)	12 → 0	-	-	-
HA (mon, icsd34457)	39.5 → 24	[7,3,15]	4.018445 3.55341 3.39118	52.78, 56.55
		[5,3,-16]	4.0936 3.55341 3.411965	52.42, 55.62
B-CHA (modelo1)	18 → 0	-	-	-
B-CHA (modelo2)	6 → 0	-	-	-
A-CHA (icsd97440)	0	-	-	-
OCP (icsd65347)	96 → 46	[2,-5,17]	3.99019 3.52798 3.3259	52.07, 56.79
		[2,-5,-17]	3.99019 3.50012 3.4417	54.23, 55.6
		[2,14,-9]	4.04554 3.55949 3.48406	54.08, 55.82
		[5,8,-14]	4.08107 3.63157 3.47746	53.21, 56.76
OCP (icsd27050)	105 → 54	[2,-5,-17]	3.96286 3.48851 3.40518	53.93, 55.90
		[6,-1,-9]	4.06108 3.48851 3.37166	52.39, 55.04
		[2,14,-9]	4.00288 3.52731 3.4353	53.59, 55.83
		[3,7,-18]	4.09552 3.559 3.47223	53.39, 55.37
Brushite (icsd16132)	11 → 6	-	-	-
Monetite (icsd31046)	11 → 7	[1,2,-4]	4.00502 3.51012 3.34132	52.3, 56.21
Monetite (icsd10503)	10 → 6	[1,2,-4]	3.99327 3.52131 3.34795	52.45, 56.51
β-TCP (icsd6191)	36 → 15	-	-	-
α-Ca ₂ O ₂ P ₇ (icsd22225)	7 → 4	-	-	-
β-Ca ₂ O ₂ P ₇ (icsd73712)	69.5 → 43.5	[-9,16,-1]	4.00225 3.55754 3.36408	52.44, 56.97
CaO (icsd163628)	0	-	-	-

A Figura 4.12 mostra a FFT da região 2 indicada na Figura 4.8. A Tabela 4.5 mostra seus respectivos dados cristalográficos, e a Tabela 4.6 os resultados do método de correspondência aplicado.

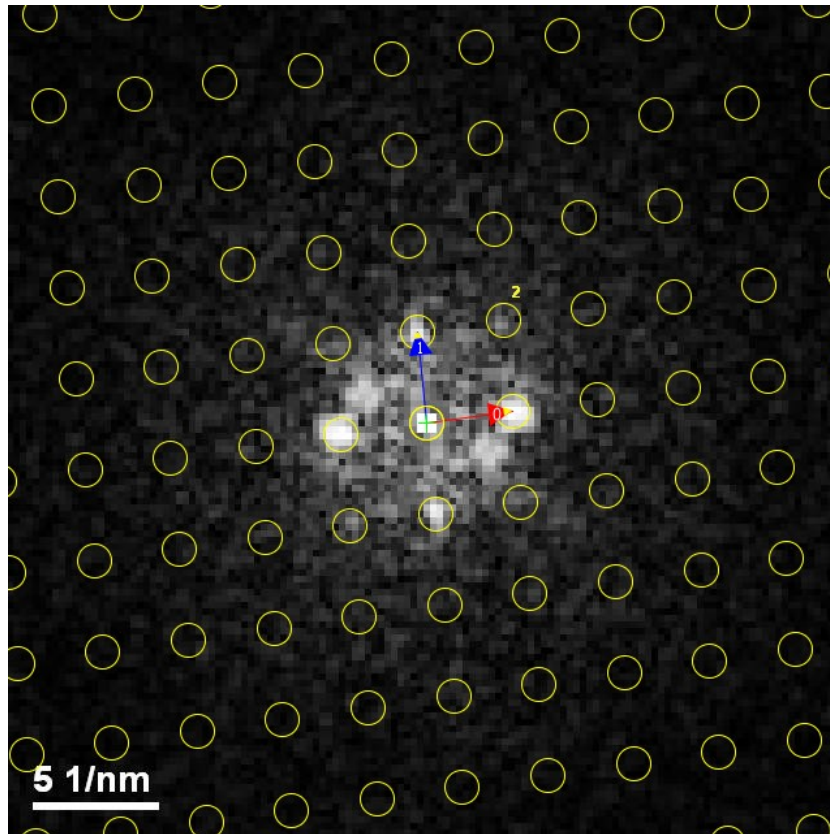


Figura 4.12 FFT obtida da região 2 indicada na Figura 4.8.

Tabela 4.5 Dados cristalográficos da FFT mostrada na Figura 4.12.

Ponto	Distância (1/nm)	Ângulo referente a 0 (°)
0	3,247	--
1	3,448	44,07
2	4,736	87,79

Tabela 4.6 Resultados obtidos da correspondência entre os dados cristalográficos da região 2 na Figura 4.8 com diferentes estruturas cristalinas.

Estrutura	Número de eixos de zona	Eixo de Zona	Distâncias (1/nm)	Ângulos (°)
HA (hex, Posner)	0	-	-	-
HA (mon, icsd34457)	34 → 18	-	-	-
B-CHA (modelo1)	6 → 0	-	-	-
B-CHA (modelo2)	6 → 0	-	-	-
A-CHA (icsd97440)	24 → 1	-	-	-
OCP (icsd65347)	87 → 53	[5,13,1]	3.27233 3.30524 4.69697	44.71, 88.86
		[5,13,-1]	3.19209 3.40487 4.78691	45.26, 87.02
		[5,-7,1]	3.27784 3.40542 4.78054	45.41, 88.68
OCP (icsd27050)	95 → 58	[5,13,-1]	3.15442 3.38158 4.7393	45.45, 87.11
		[7,8,-3]	3.20676 3.45461 4.82143	45.70, 87.34
		[4,-9,6]	3.26901 3.45536 4.88794	44.89, 86.79
Brushite (icsd16132)	1 → 0	-	-	-
Monetite (icsd31046)	11 → 7	[243]	3.19653 3.34132 4.74142	44.73, 87.05
Monetite (icsd10503)	12 → 8	[243]	3.21758 3.34795 4.74599	44.81, 87.44
		[3,-4,2]	3.28532 3.48393	89.29, 90.71
β -TCP (icsd6191)	16.5 → 9	[11,-1,1]	3.144145 3.41412 4.75352	45.84, 87.19
		[3,-4,3]	3.21784 3.41412 4.85116	44.59, 86.03
α -Ca ₂ O ₂ P ₇ (icsd22225)	9 → 8	[4,1,-6]	3.1083 3.39837 4.7489	45.58, 86.36
β -Ca ₂ O ₂ P ₇ (icsd73712)	75 → 48	[14,9,-2]	3.24498 3.36408 4.73251	45.29, 88.56
		[-4,3,5]	3.28672 3.36408 4.77552	44.76, 88.22
CaO (icsd163628)	0	-	-	-

Analogamente, a Figura 4.13 mostra a FFT da região 3 indicada na Figura 4.8. A Tabela 4.7 mostra seus respectivos dados cristalográficos, e a Tabela 4.8 os resultados do método de correspondência aplicado.

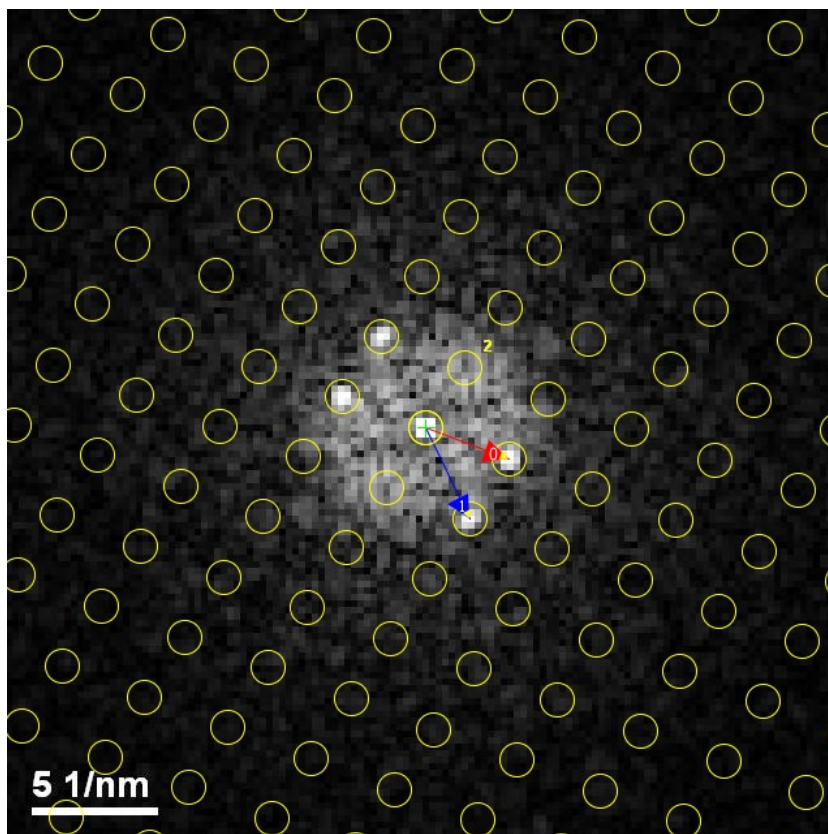


Figura 4.13 FFT obtida da região 3 indicada na Figura 4.8.

Tabela 4.7 Dados cristalográficos da FFT mostrada na Figura 4.13.

Ponto	Distância (1/nm)	Ângulo referente a 0 (°)
0	3,471	--
1	3,944	43,93
2	2,870	79,35

Tabela 4.8 Resultados obtidos da correspondência entre os dados cristalográficos da região 3 na Figura 4.8 com diferentes estruturas cristalinas.

Estrutura	Número de eixos de zona	Eixo de Zona	Distâncias (1/nm)	Ângulos (°)
HA (hex, Posner)	6 → 6	-	-	-
HA (mon, icsd34457)	49.5 → 38	[5,-2,10]	3.39118 4.04144 2.84961	44.01, 80.21
		[3,-4,6]	3.43902 4.00081 2.84961	44.24, 78.40
B-CHA (modelo1)	12 → 0	-	-	-
B-CHA (modelo2)	6 → 0	-	-	-
A-CHA (icsd97440)	9 → 6	-	-	-
OCP (icsd65347)	129 → 82	[2,-7,12]	3.47286 4.04554 2.88097	44.25, 78.49
		[1,12,-7]	3.48406 4.09603 2.8897	43.90, 79.38
OCP (icsd27050)	132 → 81	[4,11,-6]	3.37166 3.98981 2.86607	44.86, 79.07
		[2,-7,12]	3.46191 4.00288 2.83548	43.91, 78.24
		[1,12,-7]	3.4353 4.05082 2.869	44.12, 79.41
Brushite (icsd16132)	7 → 4	-	-	-
Monetite (icsd31046)	12 → 5	-	-	-
Monetite (icsd10503)	11 → 5	-	-	-
β-TCP (icsd6191)	78 → 45	-	-	-
α-Ca ₂ O ₂ P ₇ (icsd22225)	17 → 12	-	-	-
β-Ca ₂ O ₂ P ₇ (icsd73712)	31 → 16	-	-	-
CaO (icsd163628)	0	-	-	-

A Figura 4.14 mostra a mesma região observada na Figura 4.8, segundos depois do início das observações (instante intermediário). Para esse instante, os domínios cristalinos cresceram devido à influência do feixe de elétrons. As Figuras 4.15, 4.16 e 4.17 mostram as FFT das regiões cristalinas 1, 2 e 3 indicadas respectivamente. As Tabelas 4.9 – 4.13 mostram tanto os dados cristalográficos das FFT como os resultados obtidos pelo método de correspondência.

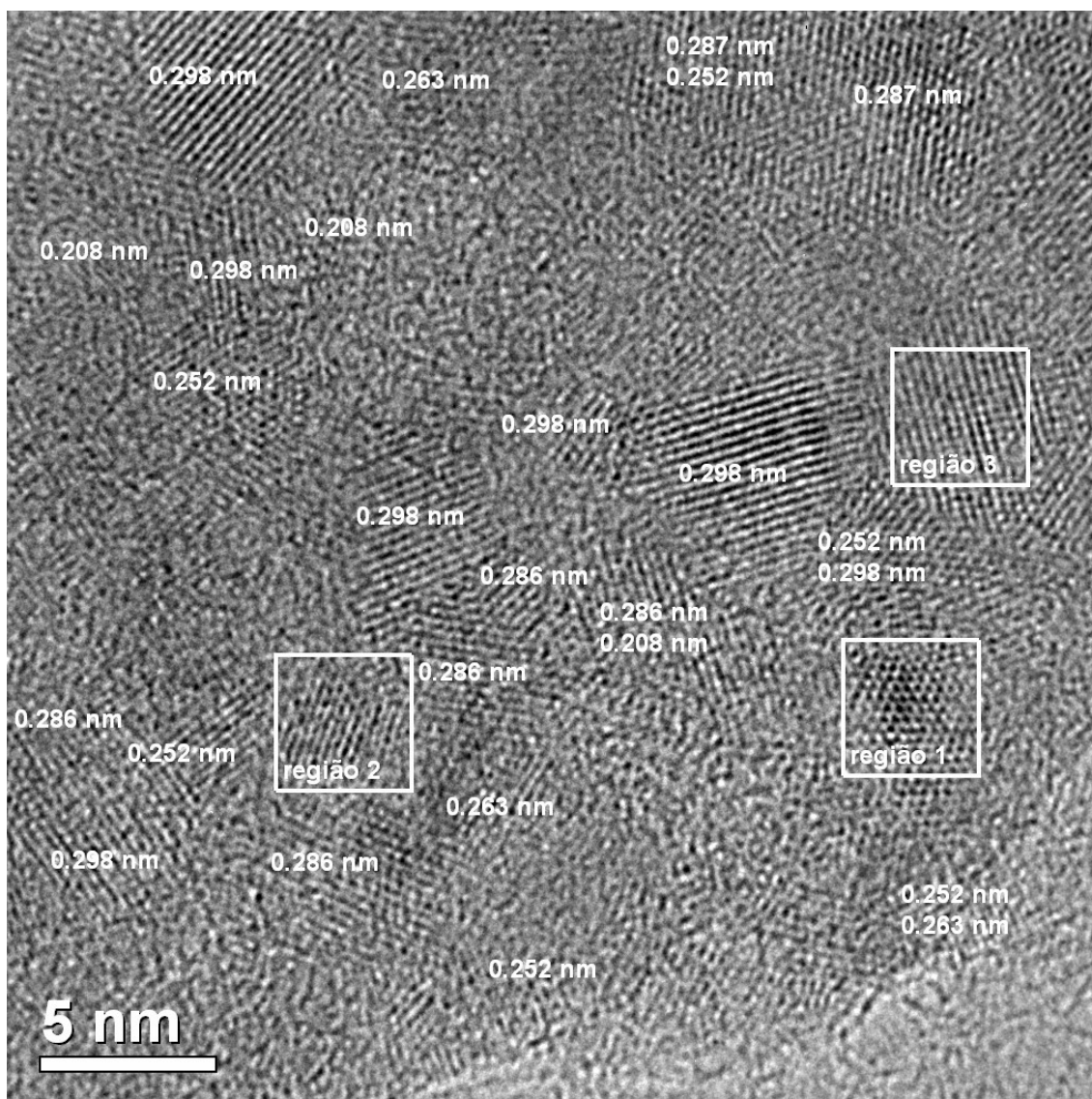


Figura 4.14 Imagem de HRTEM da n-CHA1 segundos depois de ter dado início às observações.

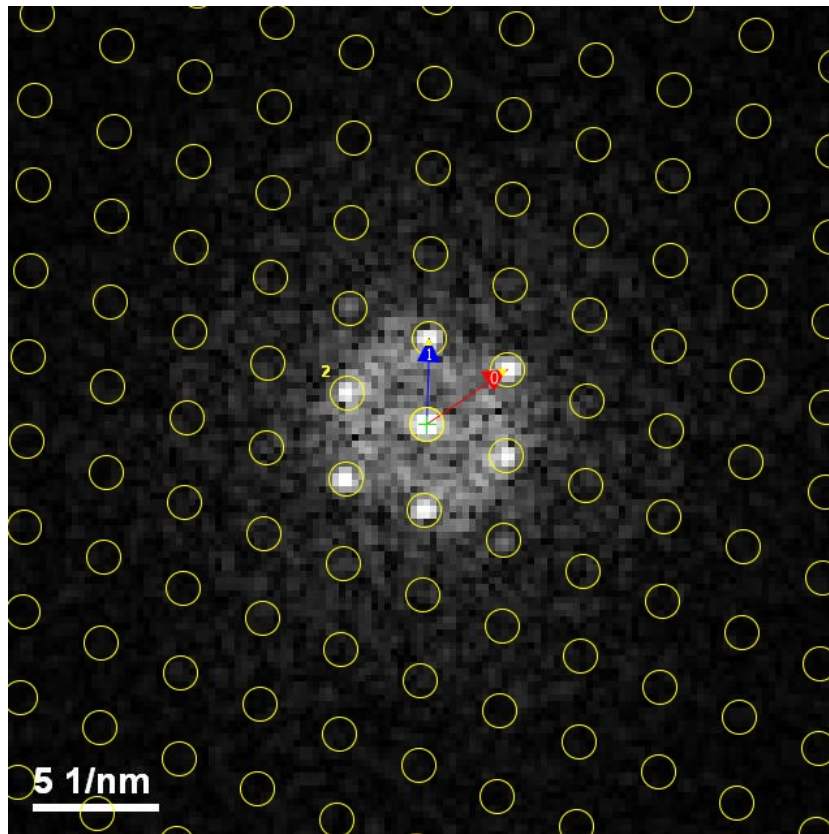


Figura 4.15 FFT obtida da região 1 indicada na Figura 4.14.

Tabela 4.9 Dados cristalográficos da FFT mostrada na Figura 4.15.

Ponto	Distância (1/nm)	Ângulo referente a 0 (°)
0	3,876	--
1	3,375	54,64
2	3,368	56,04

Tabela 4.10 Resultados obtidos da correspondência entre os dados da região 1 na Figura 4.14 com diferentes estruturas cristalinas.

Estrutura	Número de eixos de zona	Eixo de Zona	Distâncias (1/nm)	Ângulos (°)
HA (hex, Posner)	6 → 0	-	-	-
HA (mon, icsd34457)	40.5 → 24	-	-	-
B-CHA (modelo1)	6 → 0	-	-	-
B-CHA (modelo2)	6 → 0	-	-	-
A-CHA (icsd97440)	6 → 0	-	-	-
OCP (icsd65347)	108 → 57	[3,4,17]	3.78796 3.40542 3.33073	54.86, 56.72
		[3,4,-17]	3.90924 3.50382 3.33073	53.06, 57.22
		[6,1,-9]	3.85771 3.47085 3.40916	55.14, 56.66
		[6,7,-9]	3.85868 3.47746 3.40916	55.08, 56.77
OCP (icsd27050)	124 → 65	[3,4,-17]	3.86761 3.45536 3.29121	53.05, 57.04
		[6,7,-9]	3.82729 3.42226 3.37166	55.09, 56.34
Brushite (icsd16132)	13 → 8	-	-	-
Monetite (icsd31046)	12 → 9	[4,-2,3]	3.84837 3.48144 3.38049	54.65, 57.14
Monetite (icsd10503)	10 → 7	[4,-2,3]	3.85785 3.502 3.37994	54.42, 57.42
β-TCP (icsd6191)	30 → 6	-	-	-
α-Ca ₂ O ₂ P ₇ (icsd22225)	25 → 9	-	-	-
β-Ca ₂ O ₂ P ₇ (icsd73712)	40 → 24	-	-	-
CaO (icsd163628)	0	-	-	-

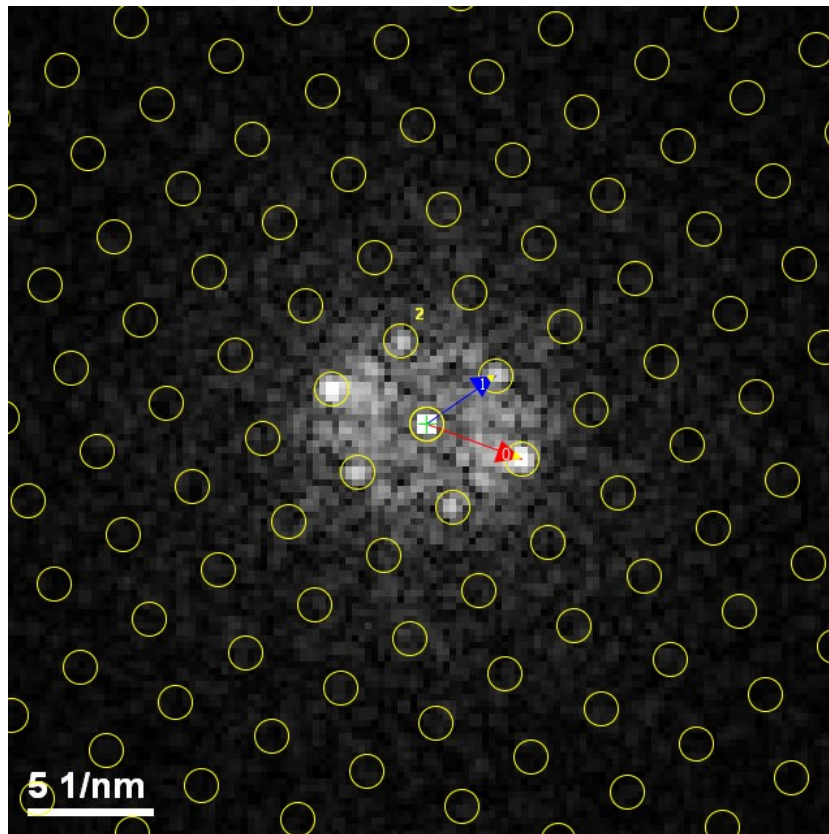


Figura 4.16 FFT obtida da região 2 indicada na Figura 4.14.

Tabela 4.11 Dados cristalográficos da FFT mostrada na Figura 4.16.

Ponto	Distância (1/nm)	Ângulo referente a 0 (°)
0	3,983	--
1	3,324	55,14
2	3,355	53,50

Tabela 4.12 Resultados obtidos da correspondência entre os dados da região 2 na Figura 4.14 com diferentes estruturas cristalinas.

Estrutura	Número de eixos de zona	Eixo de Zona	Distâncias (1/nm)	Ângulos (°)
HA (hex, Posner)	6 → 0	-	-	-
HA (mon, icsd34457)	46.5 → 24	[1,3,-15]	3.9536 3.39118 3.411965	54.23, 54.71
B-CHA (modelo1)	12 → 6	-	-	-
B-CHA (modelo2)	12 → 6	-	-	-
A-CHA (icsd97440)	12 → 6	-	-	-
OCP (icsd65347)	112 → 55	[3,4,18]	4.03956 3.33073 3.47286	51.97, 55.22
		[2,-5,17]	3.99019 3.3259 3.52798	52.07, 56.79
OCP (icsd27050)	110 → 54	[2,-5,17]	3.96286 3.30359 3.47223	52.25, 56.21
Brushite (icsd16132)	11 → 6	[531]	3.96908 3.28903 3.4195	52.22, 55.26
Monetite (icsd31046)	11 → 8	[1,2,-4]	4.00502 3.34132 3.51012	52.3, 56.21
Monetite (icsd10503)	11 → 7	[1,-2,-4]	3.8816 3.24329 3.33882	52.73, 55.01
β-TCP (icsd6191)	24 → 12	-	-	-
α-Ca ₂ O ₂ P ₇ (icsd22225)	29 → 24	-	-	-
β-Ca ₂ O ₂ P ₇ (icsd73712)	72 → 44	-	-	-
CaO (icsd163628)	0	-	-	-

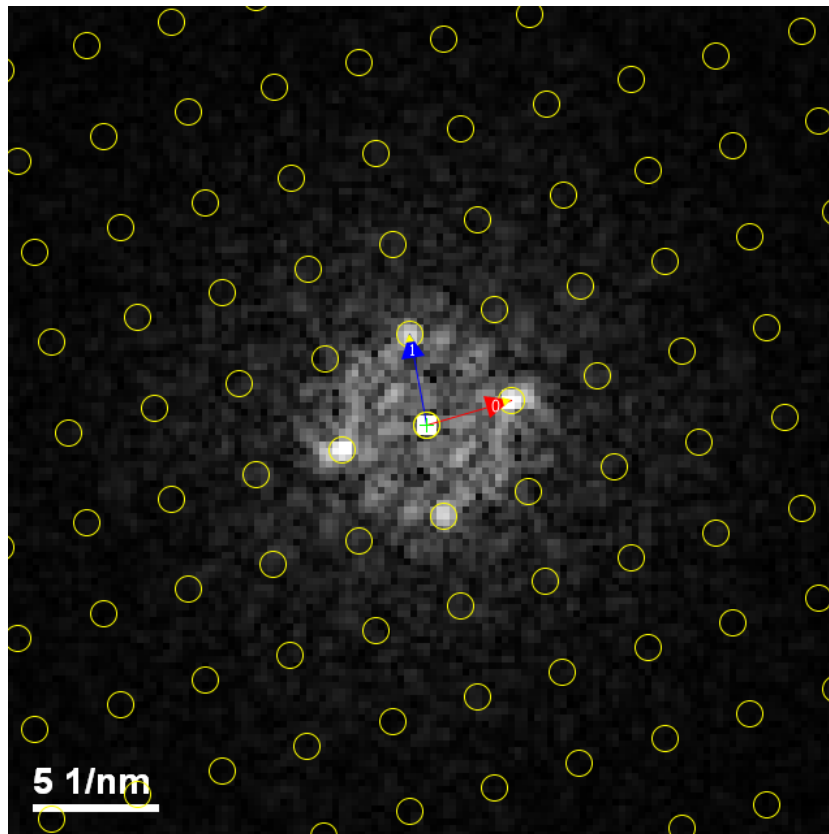


Figura 4.17 FFT obtida da região 3 indicada na Figura 4.14.

Tabela 4.13 Dados cristalográficos da FFT mostrada na Figura 4.17.

Ponto	Distância (1/nm)	Ângulo referente a 0 (°)
0	3,404	--
1	3,542	84,55
2	5,110	43,29

Tabela 4.14 Resultados obtidos da correspondência entre os dados da região 3 na Figura 4.14 com diferentes estruturas.

Estrutura	Número de eixos de zona	Eixo de Zona	Distâncias (1/nm)	Ângulos (°)
HA (hex, Posner)	24 → 18	-	-	-
HA (mon, icsd34457)	73 → 50	[12,-1,5]	3.39118 3.59909 5.222305	43.20, 83.37
		[11,-2,3]	3.43902 3.55341 5.222305	42.52, 83.38
		[2,6,11]	3.411965 3.59909 5.18152	43.76, 84.74
B-CHA (modelo1)	6 → 6	-	-	-
B-CHA (modelo2)	24 → 18	-	-	-
A-CHA (icsd97440)	18 → 12	-	-	-
OCP (icsd65347)	147 → 85	[5,14,3]	3.27233 3.52267 5.0733	43.62, 83.47
		[7,2,8]	3.36289 3.47746 5.0229	43.65, 85.52
		[3,-1,19]	3.3259 3.53395 5.08537	43.75, 84.36
		[5,-8,1]	3.36289 3.50382 5.05645	43.67, 85.18
		[-1,13,8]	3.40487 3.47049 5.10919	42.50, 84.01
		[-2,13,3]	3.40916 3.47049 5.05021	43.25, 85.55
		[6,10,-11]	3.36289 3.5415 5.12343	43.45, 84.22
		[6,8,13]	3.33073 3.60273 5.16662	43.88 83.73
		[7,2,-8]	3.47085 3.48406 5.13188	42.55, 84.90
		[3,-1,-19]	3.4417 3.53395 5.20962	42.36, 83.38
		[4,-3,-17]	3.47085 3.59285 5.17891	43.77, 85.71
OCP (icsd27050)	182 → 105	[3,-1,19]	3.30359 3.50298 5.07422	43.32, 83.64
		[5,-8,1]	3.36848	42.98, 84.63

			3.45536 5.04613	
		[-1,13,8]	3.38158 3.46778 5.11883	42.28, 83.29
		[6,10,11]	3.36848 3.49934 5.10896	42.93, 83.89
		[4,-3,17]	3.42226 3.46778 5.13732	42.13, 83.58
		[7,2,-8]	3.4353 3.45525 5.10626	42.33, 84.36
		[3,-1,-19]	3.40518 3.50298 5.152	42.50, 83.56
		[7,8,10]	3.45525 3.49932 5.11883	42.94, 85.21
		[1,7,-20]	3.47223 3.52731 5.19182	42.53, 84.24
		[4,-3,-17]	3.45525 3.54875 5.13732	43.53, 85.65
		[4,-9,11]	3.46778 3.5649 5.21375	42.87, 84.32
		[7,8,-10]	3.42226 3.62683 5.18504	44.20, 85.33
Brushite (icsd16132)	2 → 2	-	-	-
Monetite (icsd31046)	15 → 13	-	-	-
Monetite (icsd10503)	16 → 13	[2,-1,5]	3.37994 3.43434 5.06223	42.44, 84.05
β-TCP (icsd6191)	40.5 → 14	-	-	-
α-Ca ₂ O ₂ P ₇ (icsd22225)	11 → 4	-	-	-
β-Ca ₂ O ₂ P ₇ (icsd73712)	89 → 60	[-7,4,5]	3.36408 3.48921 5.05466	43.94, 83.60
CaO (icsd163628)	0	-	-	-

A Figura 4.18 mostra uma região próxima à região observada na Figura 4.8, aproximadamente um minuto depois do início das observações (instante final). As Figuras 4.19, 4.20 e 4.21 mostram as FFT das regiões 1, 2 e 3 respectivamente. As Tabelas 4.15 – 4.20 mostram tanto os dados cristalográficos das FFT como os resultados obtidos pelo método de correspondência.

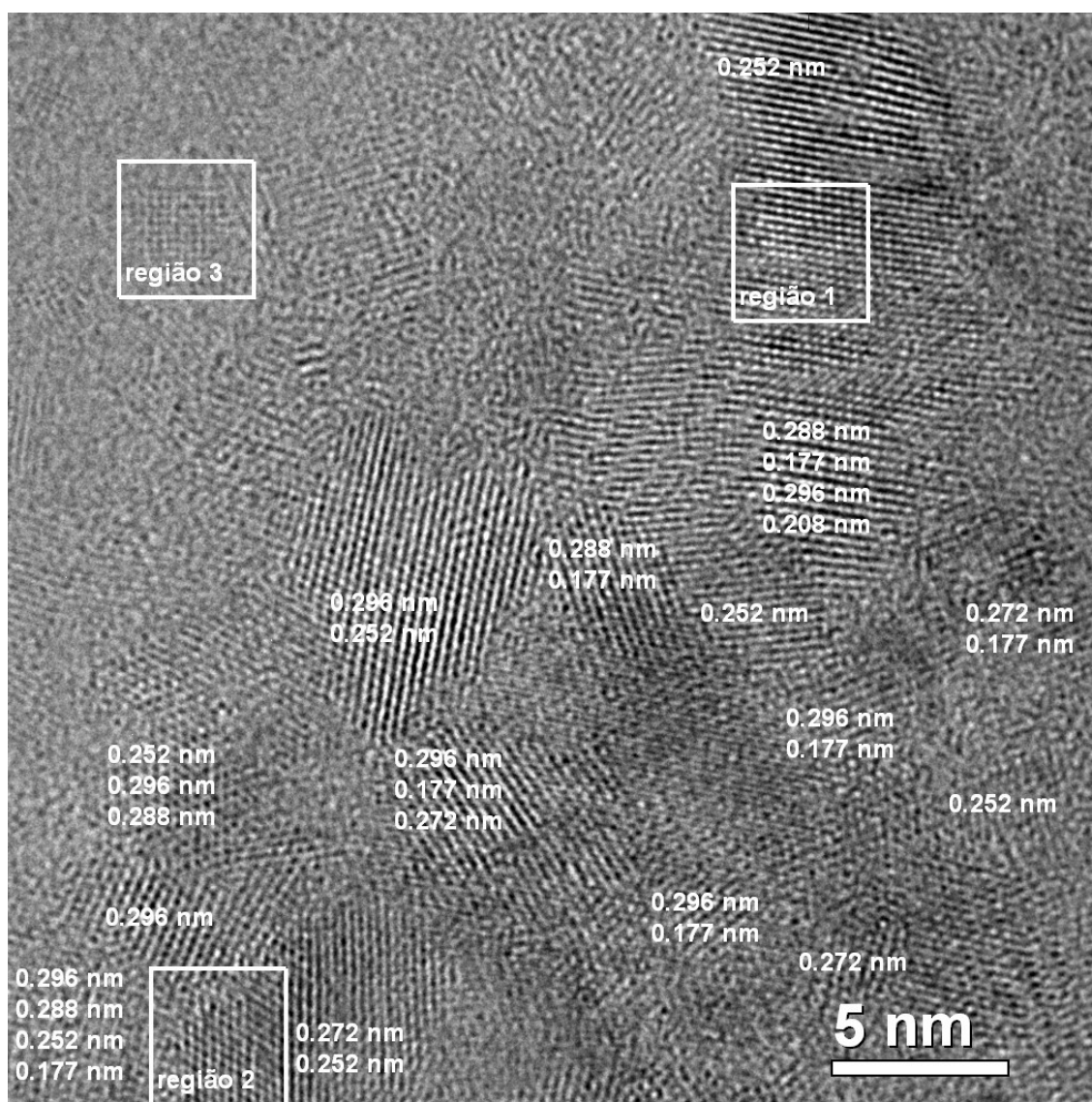


Figura 4.18 Imagem de HRTEM da n-CHA1 no instante final da observação.

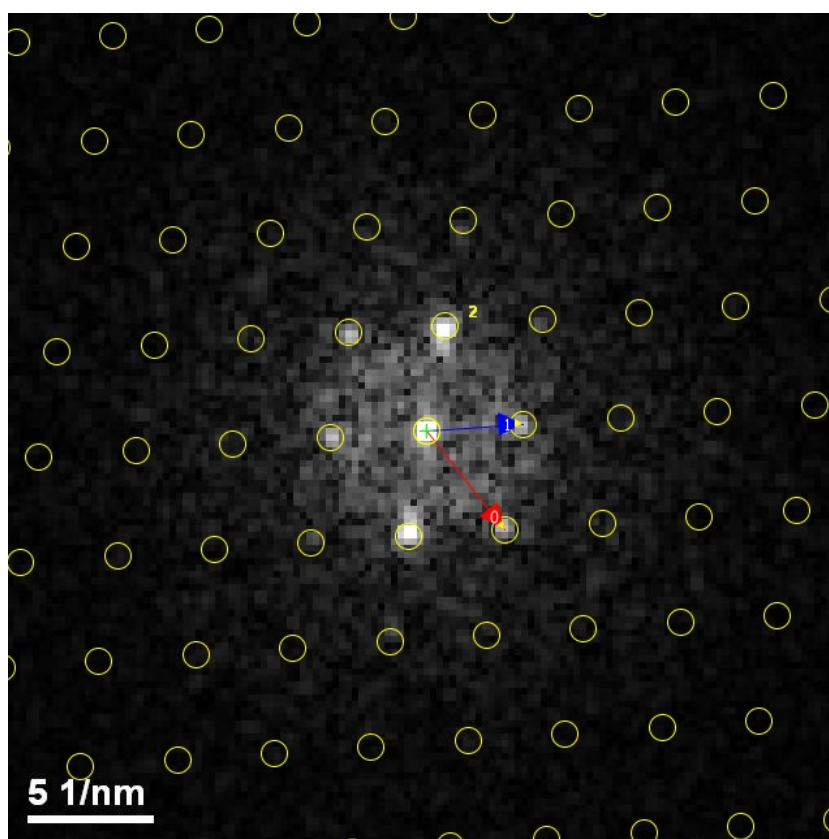


Figura 4.19 FFT obtida da região 1 indicada na Figura 4.18.

Tabela 4.15 Dados cristalográficos da FFT mostrada na Figura 4.19.

Ponto	Distância (1/nm)	Ângulo referente a 0 (°)
0	4,811	--
1	3,698	55,32
2	4,031	48,12

Tabela 4.16 Resultados obtidos da correspondência entre os dados da região 1 na Figura 4.18 com diferentes estruturas.

Estrutura	Número de eixos de zona	Eixo de Zona	Distâncias (1/nm)	Ângulos (°)
HA (hex, Posner)	33.5 → 12	-	-	-
HA (mon, icsd34457)	133.5 → 70	-	-	-
B-CHA (modelo1)	35 → 12	-	-	-
B-CHA (modelo2)	33.5 → 12	-	-	-
A-CHA (icsd97440)	33.5 → 12	-	-	-
OCP (icsd65347)	353 → 209	[2,-5,23]	4.75921 3.6211 3.99019	47.9, 54.86
		[2,-16,-5]	4.76469 3.60273 4.06554	47.34, 56.09
		[1,-8,-22]	4.76469 3.63157 4.03956	47.85, 55.56
		[5,-8,-14]	4.7498 3.65751 4.03956	48.35, 55.62
		[1,-8,-23]	4.76469 3.79296 4.03041	50.25, 54.78
		[4,-13,-10]	4.86095 3.78143 4.06554	49.14, 54.40
Brushite (icsd16132)	17 → 10	[9,1,-5]	4.80249 3.74872 4.11103	48.99, 55.84
Monetite (icsd31046)	22 → 15	[1,3,-5]	4.72114 3.66755 4.00502	48.86, 55.33
		[614]	4.72161 3.66755 4.01678	48.82, 55.51
		[3,-1,-5]	4.78488 3.69089 4.00502	48.66, 54.57
		[1,6,-2]	4.84475 3.63643 4.08306	47.12, 55.37
Monetite (icsd10503)	22 → 14	[1,3,-5]	4.72336 3.68703 3.99327	49.17, 55.04
		[614]	4.74851 3.68703 4.04044	48.79, 55.53
		[3,-1,-5]	4.79117 3.7175 3.99327	49.04, 54.22
		[1,6,-2]	4.87012 3.6328 4.10179	46.81, 55.40

β -TCP (icsd6191)	115.5 \rightarrow 51	[9,-5,3]	4.82897 3.6258 4.100065	47.04, 55.86
		[11,-6,-2]	4.85116 3.681885 4.100065	47.67, 55.41
		[13,-40,-1]	4.75352 3.64991 3.99721	48.35, 54.93
		[13,-31,8]	4.80259 3.681885 3.99721	48.41, 54.29
		[38,-8,7]	4.80259 3.73888 4.02399	49.15, 54.51
		[23,-35,1]	4.82897 3.73888 4.15053	48.49, 56.23
α -Ca ₂ O ₂ P ₇ (icsd22225)	61 \rightarrow 34	[3,-4,12]	4.72415 3.6689 3.98429	48.93, 54.96
		[3,-4,-12]	4.72415 3.68583 3.98429	49.18, 54.89
β -Ca ₂ O ₂ P ₇ (icsd73712)	134 \rightarrow 92	[7,-22,2]	4.78311 3.6572 4.11199	47.82, 56.43
		[7,10,-6]	4.83978 3.6572 4.14501	47.26, 56.35
CaO (icsd163628)	0	-	-	-

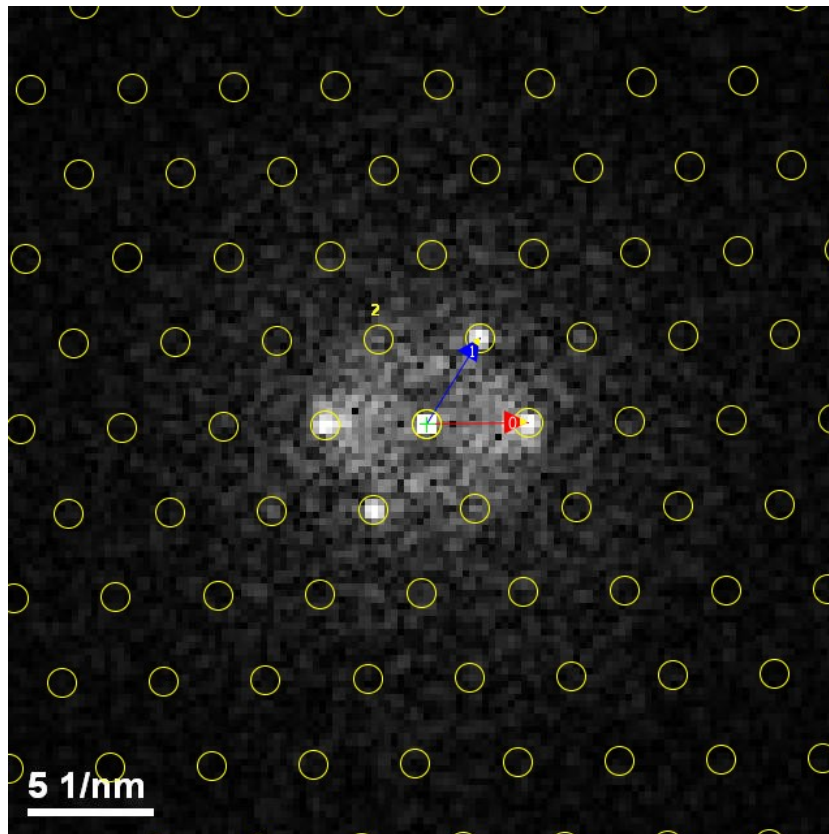


Figura 4.20 FFT obtida da região 2 indicada na Figura 4.18.

Tabela 4.17 Dados cristalográficos da FFT mostrada na Figura 4.20.

Ponto	Distância (1/nm)	Ângulo referente a 0 (°)
0	4,017	--
1	3,995	57,94
2	3,960	60,50

Tabela 4.18 Resultados obtidos da correspondência entre os dados da região 2 na Figura 4.18 com diferentes estruturas.

Estrutura	Número de eixos de zona	Eixo de Zona	Distâncias (1/nm)	Ângulos (°)
HA (hex, Posner)	9 → 0	-	-	-
HA (mon, icsd34457)	28 → 12	-	-	-
B-CHA (modelo1)	9 → 0	-	-	-
B-CHA (modelo2)	9 → 0	-	-	-
A-CHA (icsd97440)	9 → 0	-	-	-
OCP (icsd65347)	58 → 22	-	-	-
OCP (icsd27050)	53 → 18	-	-	-
Brushite (icsd16132)	9 → 3	-	-	-
Monetite (icsd31046)	2 → 0	-	-	-
Monetite (icsd10503)	2 → 0	-	-	-
β-TCP (icsd6191)	92 → 69	[4,-9,3]	4.100065 3.99721 3.9653	58.63, 59.39
		[5,-2,13]	4.02399 3.99721 3.99721	59.78, 59.78
α-Ca ₂ O ₂ P ₇ (icsd22225)	30 → 16	-	-	-
β-Ca ₂ O ₂ P ₇ (icsd73712)	11 → 4	-	-	-
CaO (icsd163628)	0	-	-	-

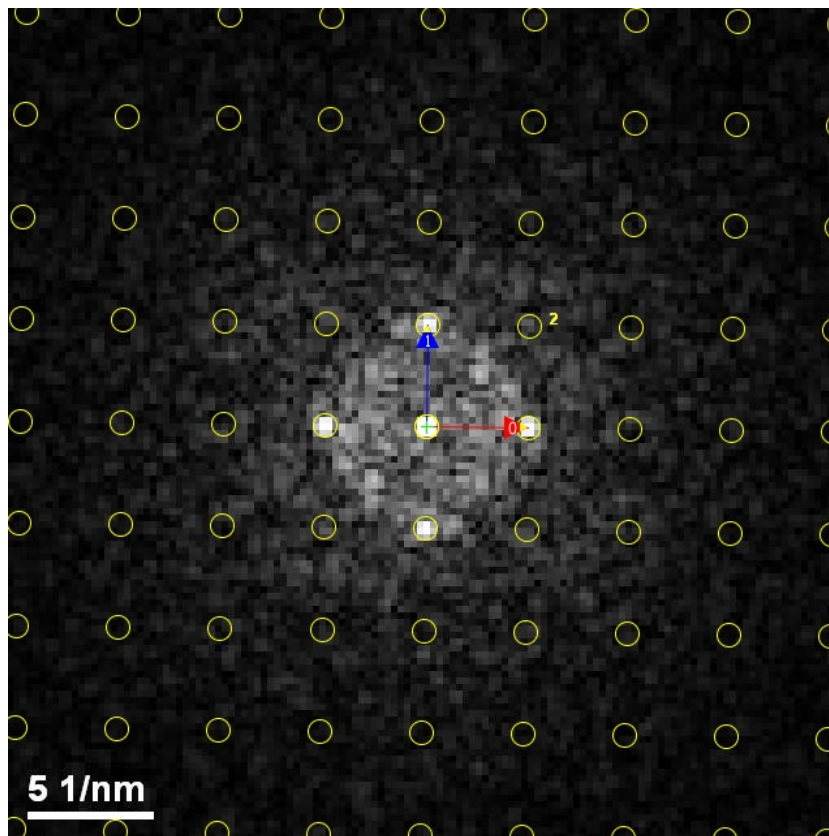


Figura 4.21 FFT obtida da região 3 indicada na Figura 4.18.

Tabela 4.19 Dados cristalográficos da FFT mostrada na Figura 4.21.

Ponto	Distância (1/nm)	Ângulo referente a 0 (°)
0	4,008	--
1	3,989	89,85
2	5,740	44,76

Tabela 4.20 Resultados obtidos da correspondência entre os dados da região 3 na Figura 4.18 com diferentes estruturas.

Estrutura	Número de eixos de zona	Eixo de Zona	Distâncias (1/nm)	Ângulos (°)
HA (hex, Posner)	6 → 0	-	-	-
HA (mon, icsd34457)	19 → 10	-	-	-
B-CHA (modelo1)	6 → 0	-	-	-
B-CHA (modelo2)	6 → 0	-	-	-
A-CHA (icsd97440)	0	-	-	-
OCP (icsd65347)	48 → 10	[2,-5,27]	4.05405 3.99019 5.76671	44.65, 88.41
OCP (icsd27050)	43 → 16	[2,-5,27]	4.0005 3.96286 5.72991	44.25, 87.97
Brushite (icsd16132)	10 → 8	[1,-3,11]	4.11103 3.96908 5.80174	45.09, 88.23
Monetite (icsd31046)	3 → 3	[1,-6,4]	4.08306 4.00502 5.79875	44.74, 88.40
Monetite (icsd10503)	2 → 2	[1,-6,4]	4.10179 3.99327 5.78664	45.13, 88.75
β-TCP (icsd6191)	81 → 42	[28,-13,11]	3.99721 3.9653 5.64885	45.04, 89.62
α-Ca ₂ O ₂ P ₇ (icsd22225)	32 → 20	-	-	-
β-Ca ₂ O ₂ P ₇ (icsd73712)	32.5 → 8	-	-	-
CaO (icsd163628)	1 → 1	[001]	4.15738 4.15738 5.87943	45.00, 90.00

O processo de correspondência entre os valores cristalográficos das FFT das regiões destacadas no instante inicial e intermediário das observações e os difratogramas calculados das estruturas avaliadas mostrou a estrutura do OCP como solução mais provável. Sua estatística mostrou ter um peso maior como solução que o resto das estruturas. A estrutura hexagonal da hidroxiapatita assim como os dois modelos para a carbonato hidroxiapatita do tipo B não apareceram como soluções para este estado inicial de cristalização devido a sua pobre estatística. Os produtos de decomposição tiveram um baixo peso, destacando-se dentre delas a monetita. No caso do pirofosfato, apesar de exibir um número total de soluções maior que o resto dos produtos de decomposição, a probabilidade de encontrar dentre essas soluções um eixo de zona com distâncias interplanares o mais próximos dos experimentais ($\leq \pm 2\%$) é muito menor que no caso dos outros produtos. De outro lado, a relativa alta probabilidade da hidroxiapatita monoclinica de ser solução pode significar que é energeticamente mais fácil para este sistema cristalizar alternando as direções das hidroxilas numa área de alguns poucos parâmetros de rede que para uma extensão maior que 15 nm. É claro que isto apenas é só uma conjectura derivada da representação do espaço de frequências de uma imagem de alta resolução.

Para o instante final das observações, a hidroxiapatita monoclinica não mostrou uma importância significativa como solução. Os resultados apontam unanimemente à estrutura do β -TCP, seguido da monetita e o pirofosfato.

Cada fosfato de cálcio apresenta uma quantidade bastante grande de planos de reflexão, com espaçamentos interplanares muito próximos e muito similares de uma estrutura para outra (ver Apêndice C); e isto, à sua vez somado ao 5% do erro experimental nas medidas por microscopia de transmissão, dificultou um pouco o trabalho na identificação das orientações mais prováveis para um determinado difratograma experimental. Mas, foi assim que por meio dessa incerteza, ganhamos a possibilidade de fazer uma aproximação estatística, observando a regularidade e a quantidade com que uma estrutura surge como solução para a indexação de um determinado difratograma.

4.2.2.3 Carbonato hidroxiapatita com 2 horas de envelhecimento

Depois de 2 horas de tempo de envelhecimento, puderam ser identificadas nanopartículas com regiões cristalinas relativamente grandes (> 5 nm). A Figura 4.22 mostra um exemplo deste tipo de cristalografia. O difratograma da região enquadrada exibiu a

orientação da região cristalina ficar próxima ao eixo de zona $[-1105]$, própria da carbonato hidroxiapatita. Observa-se também a coexistência regiões amorfas *A*, próximas à estrutura cristalina, assim como o início da formação de faces da partícula, como indica a flecha. A simulação da imagem de alta resolução, sd3, ao longo do eixo de zona $[-1105]$ da carbonato hidroxiapatita, mostrou uma boa concordância com a imagem experimental, para um defocus da objetiva de -35 nm e uma espessura da amostra de 11.5 nm.

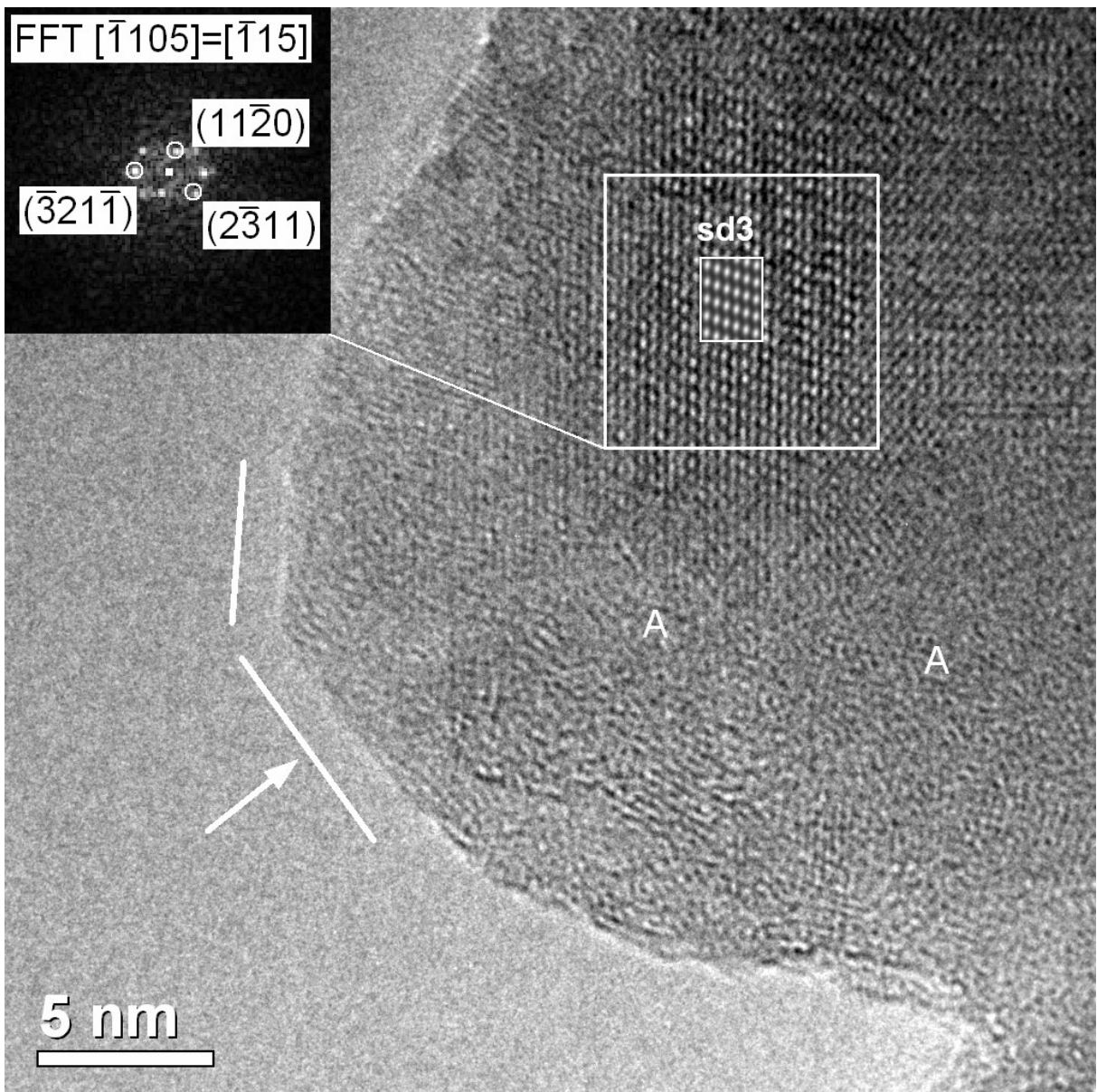


Figura 4.22 Imagem de HRTEM da nCHA-2 mostrando uma região cristalina próxima do eixo de zona $[-1105]$, própria da carbonato hidroxiapatita. A imagem simulada (sd3), com defocus -35 nm e espessura da amostra de 11.5 nm mostra uma boa concordância com a experimental.

O estado intermediário entre uma estrutura amorfa e uma estrutura cristalina hexagonal foi observado no estágio de 1 hora de tempo de digestão. Podemos afirmar a partir das observações diretas por HRTEM da ultraestrutura do processo de cristalização, que existe uma alta probabilidade do OCP ser uma fase cristalina precursora da hidroxiapatita (com íons de carbonato nos sítios do fosfato) pelos seguintes motivos: A frequência com que aparece o OCP como solução, e seu alto peso probabilísticos em relação às outras estruturas cristalinas; a hidroxiapatita hexagonal e carbonato hidroxiapatita do tipo B não aparecem como soluções, já que têm umas das probabilidades mais baixas de serem soluções; o achado da monetita com uma probabilidade intermédia, já que esta estrutura é um produto de decomposição própria do OCP ($\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + 3\text{CaHPO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$), assim como o β -TCP e o pirofosfato que aparecem com uma probabilidade um pouco menor, para os instantes finais da análise ($\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$). Essas equações de decomposição térmica fazem referência a estudos de monocristais de OCP submetidos a tratamento térmico; primeiro, acima de 220 °C, e depois de 650 a 900 °C (equações 1.4 e 1.7 de (Elliot, 1994)).

CAPÍTULO 5

COMENTÁRIOS E CONCLUSÕES FINAIS

Esta tese visou a caracterização ultraestrutural de nanopartículas de hidroxiapatita e de hidroxiapatita carbonatadas em diferentes etapas do processo de cristalização e com diferentes graus de cristalinidade. Nanopartículas de hidroxiapatita foram precipitadas a partir de soluções aquosas supersaturadas de íons de fosfato e cálcio em temperatura fisiológica (37 °C). A caracterização por microscopia eletrônica de alta resolução mostrou que a fase precipitada consiste de nanopartículas com diferentes graus de cristalinidade e com contribuição de uma fase amorfa. No caso de partículas altamente cristalinas foi possível aplicar a técnica de reconstrução por série focal. Esse método é pouco utilizado na caracterização deste sistema, já que ele apresenta uma sensibilidade marcante e instabilidade à interação com o feixe de elétrons.

Na análise de todas as imagens de alta resolução, foi aplicado um método de correspondência entre os dados cristalográficos das imagens - obtidos de suas correspondentes FFT - e as estruturas cristalinas dos prováveis precursores da fase apatítica, assim como das fases originadas da sua decomposição térmica. Este método permitiu estimar a probabilidade de formação de cada uma das estruturas cristalinas avaliadas a partir de uma visão estatística. Além disto, ele permitiu diferenciar as fases cristalinas pré-existentes no material das fases cristalinas induzidas pelo feixe de elétrons. Destas análises concluiu-se que a hidroxiapatita com simetria hexagonal é a estrutura mais provável das nanopartículas que constituem a amostra sintetizada a 37 °C. As nanopartículas com diferentes graus de cristalinidade apresentaram uma direção preferencial de crescimento ao longo do eixo *c*. A hipótese sugerida na literatura de cristalização segundo um modelo core/shell não foi confirmado pelas análises realizadas neste trabalho. Verificou-se que a cristalização inicia-se de forma aleatória no interior ou na superfície da partícula.

Em uma das configurações analisada as nanopartículas eram completamente cristalinas, desde o centro até suas bordas. Estas nanopartículas mostraram uma estabilidade estrutural prolongada à interação com o feixe de elétrons. Isto permitiu aplicar a técnica de reconstrução por série focal. Várias partículas foram registradas aplicando esse método, mas só uma delas apresentou menos deslocamento referente ao centro da imagem e uma orientação mais próxima a um eixo de zona. Isto permitiu reconstruir uma imagem complexa, com amplitude e fase, e sem aberração esférica.

Foi proposto um modelo para a superfície da HA a partir da evidência experimental por HRTEM. Esse modelo procede da análise das imagens da série focal, interpretando uma delas, identificando as posições atômicas da borda da partícula mais externa, paralela ao eixo *c* de crescimento preferencial das partículas. Nesse modelo foram caracterizados dois tipos de superfície: uma passando pelas colunas atômicas da hidroxila, expondo como superfície atômica mais externa os átomos do Ca(II) e os fosfatos. Já a segunda superfície, passa pelos vértices dos triângulos definidos pelos Ca(II), a uma distância de 0.204 nm da primeira.

A síntese da hidroxiapatita foi realizada também em temperaturas de 4 °C. Nesta condição o precipitado é constituído por nanopartículas no estágio inicial da cristalização com uma desordem estrutural muito maior que o material sintetizado à temperatura fisiológica. As análises das imagens por HRTEM mostraram que a fase precipitada corresponde a um octacálcio Fosfato (OCP). A hidroxiapatita hexagonal mostrou uma das probabilidades mais baixas de ocorrência. Os produtos de decomposição também apresentaram uma estatística muito baixa em comparação com a do OCP. Tampouco foi observada nessas nanopartículas uma cristalização segundo um modelo core/shell. Estes resultados apontam para um modelo cinético de formação da hidroxiapatita que passa pela nucleação de um precursor identificado como octacálcio fosfato.

Os efeitos da substituição dos grupos fosfatos pelo carbonato na cristalização da hidroxiapatita foi também estudada por HRTEM. Para isto, nanopartículas de carbonato hidroxiapatita do tipo B foram preparadas em altas temperaturas (90 °C). As nanopartículas precipitadas nesta temperatura mostraram alto grau de cristalinidade e suas imagens de HRTEM foram interpretadas de acordo com a estrutura cristalográfica de uma carbonato hidroxiapatita. Nenhum precursor foi identificado neste sistema, nem foram observados características de cristalização que remetam ao modelo core/shell. A substituição dos grupos fosfatos por carbonatos tem um forte efeito na ultraestrutura das nanopartículas: induziu a diminuição da dimensão dos domínios cristalinos (2-5 nm) e a desordem estrutural em torno dos sítios ocupados pelo grupo fosfato.

A síntese da hidroxiapatita carbonatada do tipo B foi realizada na temperatura de 4 °C o que permitiu que a cinética de formação das nanopartículas fosse estudada por HRTEM em diferentes etapas do seu processo de cristalização. A caracterização química e estrutural, por técnicas como XRF, FTIR e XRD, não revelaram diferenças, principalmente cristalográficas, entre os diferentes etapas dos envelhecimento. O uso da HRTEM confirmou a importância desta técnica, no estudo de sistemas nanoestruturados, ao revelar como acontece a cristalização dessas nanopartículas. A HRTEM permitiu observar, pela primeira vez, as

características ultraestruturais de nanopartículas de hidroxiapatita carbonatada nos momentos anteriores a cristalização. Nesta fase, as partículas são completamente amorfas e com formas arredondas. Estas características sugerem que as partículas sejam formadas por um fosfato de cálcio amorfo, com a estrutura do tipo Cluster de Posner (WANG, 2008). Na fase inicial da cristalização as partículas são predominantemente amorfas com regiões cristalinas distribuídas aleatoriamente no interior da partícula e com dimensões de 1-3 nm.

Nesse estágio, o octacálcio fosfato (OCP) apresenta-se estatisticamente como a primeira fase cristalina a ser formada na partícula. Esta fase foi caracterizada como a precursora da formação da hidroxiapatita carbonatada. A identificação de domínios cristalinos com estrutura típicas de produtos da decomposição do OCP, segundos após a incidência do feixe de elétrons, confirmou a interpretação do OCP como fase precursora da hidroxiapatita carbonatada. Amostras sintetizadas em baixas temperatura mas com longo tempo de envelhecimento já não apresentaram nanopartículas ou domínios cristalinos constituídos por OCP, mas sim de uma estrutura hexagonal própria de hidroxiapatita carbonatada. Este resultado indicou que o processo de cristalização das nanopartículas inicia-se a partir de um fosfato amorfo, passando por uma fase OCP, pouco estável, que transformasse a seguir em uma hidroxiapatita carbonatada. A entrada do CO_3 na estrutura ainda está em aberto, a ser pesquisado em futuros trabalhos; mas existem duas possibilidades de isso acontecer: a formação de um OCP carbonatado, ou o carbonato pode entrar depois na estrutura, ficando inicialmente na fase amorfa das partículas, coexistindo com a fase cristalina do OCP, devido à baixa energia interna do sistema, que aumenta depois com o tempo de envelhecimento ou com a temperatura.

Ao longo do processo de cristalização da hidroxiapatita carbonatada sintetizada a baixa temperatura, a estrutura de core/shell não foi observada. A cristalização acontece de forma randômica, mostrando diferentes pontos de nucleação ao longo de toda a extensão das nanopartículas. Comparando a ultraestrutura da HA com a da CHA, ambas sintetizadas nas mesmas condições a 4 °C, e com 2 horas de tempo de envelhecimento, observou-se que a estrutura hexagonal foi formada mais rapidamente na CHA que na HA.

Propostas para trabalhos futuros

Outras técnicas associadas ao TEM, como a espectroscopia por perda de energia de elétrons (EELS, *Electron Energy Loss Spectroscopy*), que fornecem informações adicionais

do sistema, devem ser aplicadas em futuras pesquisas. O uso de porta-amostras com controle de temperatura, a baixas (até -150 °C) e altas temperaturas (até 1200) °C, é apropriado para o registro e o estudo da cinética e/ou dinâmica das transições de fase da hidroxiapatita com resoluções atômicas.

A aplicação dos métodos de quantificação de imagens de HRTEM relaciona informações diretas de grandezas físicas e químicas com a distribuição de intensidades da imagem, como espessura, estrutura, tensões intrínsecas e extrínsecas, composição, que permitem à sua vez compreender e controlar os processos de crescimento e as propriedades físico-químicas do sistema.

REFERÊNCIAS

- ARCOS, D. & VALLET-REGÍ, M. (2010). “Sol–gel silica-based biomaterials and bone tissue regeneration”. *Acta Biomater*, doi:10.1016/j.actbio.2010.02.012
- ASHOKAN, A., MENON, D., NAIR, S. & KOYAKUTTY, M. (2010). “A molecular receptor targeted, hydroxyapatite nanocrystal based multi-modal contrast agent”. *Biomaterials* **31** (9): 2606-2616.
- BARRY, J. C. & KEMP, A. (2007). “High resolution transmission electron microscopy of developing enamel in the Australian lungfish, *Neoceratodus forsteri* (Osteichthyes: Dipnoi)”. *Tissue and Cell* **39** (6): 387-398.
- BETTINI, J., RODRIGUES, V., GONZÁLEZ, J.C. & UGARTE, D. (2005). “Real-time atomic resolution study of metal nanowires”. *Appl. Phys. A* **81**: 1513-1518.
- BODIER-HOULLÉ, P., VOEGEL, J. C., SCHULTZ, P., STEUR, P. & CUISINIER, F. J. G. (1997). “High Resolution Electron Microscopy: Structure and Growth Mechanisms of Human Dentin Crystals”. *J. Dent. Res.* **76** (3): 895-904.
- BODIER-HOULLÉ, P., STEUER, P., VOEGEL, J. C. & CUISINIER, F. J. G. (1998). “First Experimental Evidence for Human Dentine Crystal Formation Involving Conversion of Octacalcium Phosphate to Hydroxyapatite”. *Acta Cryst. D* **54**: 1377-1381.
- BIGGEMANN, D., PRADO DA SILVA, M. H., ROSSI, A. M. & RAMIREZ, A. J. (2008). “High resolution transmission electron microscopy study of nanostructured hydroxyapatite”. *Microscopy and Microanalysis* **14**: 433–438.
- BROWN, W. E., EIDELMAN, N. & TOMAZIC, B. (1987). “Octacalcium phosphate as a precursor in biomineral formation”. *Adv. Dent. Res.* **1** (2): 306-313.
- CHEN, J. D., WANG, Y. J., WEI, K., ZHANG, S. H. & SHI, X. T. (2007). “Self-organization of hydroxyapatite nanorods through oriented attachment”. *Biomaterials* **28** (14): 2275-2280.

- CHENG, K., ZHANG, S., WENG, W. & ZENG, X. (2005). "The interfacial study of sol-gel-derived fluoridated hydroxyapatite coatings". *Surface and Coatings Technology* **198** (1-3): 242-246.
- CHEN, Q. Z., WONG, C. T., LU, W. W., CHEUNG, K. M. C., LEONG, J. C. Y. & LUK, K. D. K. (2004). "Strengthening mechanisms of bone bonding to crystalline hydroxyapatite in vivo". *Biomaterials* **25** (18): 4243-4254.
- CHEN, Y., ZHANG, Y. Q., ZHANG, T. H., GAN, C. H. ZHENG, C. Y. & YU, G. (2006). "Carbon nanotube reinforced hydroxyapatite composite coatings produced through laser surface alloying". *Carbon* **44** (1): 37-45.
- CUISINIER, F. J. G., VOEGEL, J. C., APFELBAUM, F. & MAYER, I. (1992). "High resolution electron microscopic study of a Ga-containing carbonate apatite". *Journal of Crystal Growth* **125** (1-2): 1-6.
- CUISINIER, F. J. G., STEUR, P., VOEGEL, J. C., APFELBAUM, F. & MAYER, I. (1995). "Structural analyses of carbonate-containing apatite samples related to mineralized tissues". *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **6**: 85-89.
- DONG, Z., CHANG, J., DENG, Y. & JOINER, A. (2010). "In vitro remineralization of acid-etched human enamel with Ca_3SiO_5 ". *Applied Surface Science* **256** (8): 2388-2391.
- EDINGTON, J.W. (1976). *Practical Electron Microscopy in Materials Science*. N.V. Philips, Eindhoven.
- ELLIOT, J. C. (1994). *Elliot. Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates: Studies in Inorganic Chemistry 18*. Elsevier Science B.V. Sara Burgerhaststraat 25. P.O. Box 211, 1000 AE Amsterdam, The Netherlands.
- FEATHERSTONE, J. D. B., GOODMAN, P. & McLEAN, J. D. (1979). "Electron microscope study of defect zones in dental enamel". *Journal of Ultrastructure Research* **67** (2): 117-123.

- FREITAS, J. S., SALOMÃO, G. C. & TEIXEIRA GOMES, M. F. (2000). “Remoção de íons metálicos de soluções aquosas, por apatitas sintéticas, usando o método de troca iônica em coluna”. *Eclética Química* **25** (1).
- GRAHAM, S. & BROWN, P. W. (1996). “Reactions of octacalcium phosphate to form hydroxyapatite”. *Journal of Crystal Growth* **165**: 106-115.
- HEMMERLÉ, J., CUISINIER, F. J. G, SCHULTZ, P. & VOEGEL, J. C. (1997). “HRTEM Study of Biological Crystal Growth Mechanisms in the Vicinity of Implanted Synthetic Hydroxyapatite Crystals”. *J. Dent. Res.* **76** (2): 682-687.
- HU, K., YANG, X. J., CAIA, Y. L., CUIA, Z. D. & WEI, Q. (2006). “Preparation of bone-like composite coating using a modified simulated body fluid with high Ca and P concentrations”. *Surface and Coatings Technology* **201** (3-4): 1902-1906.
- IVANOVA, T. I., FRANK-KAMENETSKAYA, O. V., KOL'TSOV, A. B. & UGOLKOV, V. L. (2001). Crystal Structure of Calcium-Deficient Carbonated Hydroxyapatite; Thermal Decomposition. *Journal of Solid State Chemistry* **160**: 340-349.
- JANTOU-MORRIS, V. PhD thesis. Imperial College London, 2009.
- JANTOU-MORRIS, V., HORTON, M. A. & McCOMB, D. W. (2010). The nano-morphological relationships between apatite crystals and collagen fibrils in ivory dentine. *Biomaterials* **31** (19): 5275-5286.
- JOKIĆ, B., MITRIĆ, M., RADMILOVIĆ, V., DRMANIĆ, S., PETROVIĆ, R. & JANAČKOVIĆ, D. (2010). “Synthesis and characterization of monetite and hydroxyapatite whiskers obtained by a hydrothermal method.” *Ceramics International*, doi:10.1016/j.ceramint.2010.08.032.
- KANZAKI, N., TREBOUX, G., ONUMA, K., TSUTSUMI, S. & ITO, A. (2001). “Calcium phosphate clusters”. *Biomaterials* **22**: 2921-2929.

- KAY, M.I., YOUNG, R.A. & POSNER, A.R. (1964). "Crystal structure of hydroxyapatite". *Nature* **204**: 1050–1052.
- KILAAS, R. (1998). "Optimal and near-optimal filters in high-resolution electron microscopy". *Journal of Microscopy* **190** (1): 45-51.
- KLINKAEWNARONG, J., SWATSITANG, E., MASINGBOON, C., SERAPHIN, S. & MAENSIRI, S. (2010). "Synthesis and characterization of nanocrystalline HAp powders prepared by using aloe vera plant extracted solution". *Current Applied Physics* **10** (2): 521-525.
- LAHIRI, D., SINGH, V., KESHRI, A. K., SEAL, S. & Agarwal, A. (2010) "Carbon nanotube toughened hydroxyapatite by spark plasma sintering: microstructural evolution and multi-scale tribological properties". *Carbon* **48** (11): 3103-3120.
- LEGEROS, R. Z. (1991). *Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine. Monographs in Oral Science Vol.15.* Editor Howard M. Myers, San Francisco, Calif. S. Karger AG, P.O. Box, CH-4009, Basel, Switzerland.
- LI, Y., TJANDRA, W. & TAM, K. C. (2008). "Synthesis and characterization of nanoporous hydroxyapatite using cationic surfactants as templates". *Materials Research Bulletin* **43** (8-9): 2318-2326.
- LIN, K., CHANG, J., CHENG, R. & RUAN, M. (2007). "Hydrothermal microemulsion synthesis of stoichiometric single crystal hydroxyapatite nanorods with mono-dispersion and narrow-size distribution". *Materials Letters* **61** (8-9): 1683-1687.
- McLEAN, J. D. & NELSON, D. G. A. (1969). "High-resolution n-beam lattice images of hydroxyapatite". *Micron* **13** (4): 409-413.
- MOREIRA, A. P. D. "Síntese e caracterização de carbonato apatitas nanoestruturadas". *Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.*

- MURUGAN, R. & RAMAKRISHNA, S. (2005). "Development of nanocomposites for bone grafting". *Composites Science and Technology* **65** (15-16): 2385-2406.
- NATHANAEL, A. J., MANGALARAJ, D., CHEN, P. C. & PONPANDIAN, N. (2010). "Mechanical and photocatalytic properties of hydroxyapatite/titania nanocomposites prepared by combined high gravity and hydrothermal process". *Composites Science and Technology* **70** (3): 419-426.
- NELSON, D. G. A., McLEAN, J. D. & SANDERS, J. V. (1983). "A high-resolution electron microscope study of synthetic and biological carbonated apatites". *Journal of Ultrastructure Research* **84** (1): 1-15.
- NISTOR, L. C., GHICA, C., TEODORESCU, V. S., NISTOR, S. V., DINESCU, M., MATEI, D., FRANGIS, N., VOUROUTZIS, N. & LIUTAS, C. (2004). "Deposition of hydroxyapatite thin films by Nd:YAG laser ablation: a microstructural study". *Materials Research Bulletin* **39** (13): 2089-2101.
- OKUDA, M., TAKEGUCHI, M., TAGAYA, M. TONEGAWA, T., HASHIMOTO, A., HANAGATA, N. & IKOMA, T. (2009). "Elemental distribution analysis of type I collagen fibrils in tilapia fish scale with energy-filtered transmission electron microscope". *Micron* **40** (5-6): 665-668.
- PALAZZO, B., WALSH, D., IAFISCO, M., FORESTI, E., BERTINETTI, L., MARTRA, G., BIANCHI, C. L., CAPPELLETTI, G. & ROVERI, N. (2009). "Amino acid synergetic effect on structure, morphology and surface properties of biomimetic apatite nanocrystals". *Acta Biomaterialia* **5** (4): 1241-1252.
- PAN, Y.-H., VAUGHAN, G., BRYDSON, R., BLELOCH, A., GASS, M., SADER, K. & BROWN, A. (2010). "Electron-beam-induced reduction of Fe³⁺ in iron phosphate dihydrate, ferrihydrite, haemosiderin and ferritin as revealed by electron energy-loss spectroscopy". *Ultramicroscopy* **110** (8): 1020-1032.
- PANG, X. & ZHITOMIRSKY I. (2007). "Electrophoretic deposition of composite hydroxyapatite-chitosan coatings". *Materials Characterization* **58** (4): 339-348.

- PORTER, A. E., PATEL, N., SKEPPER, J. N., BEST, S. M. & BONFIELD, W. (2003). "Comparison of in vivo dissolution processes in hydroxyapatite and silicon-substituted hydroxyapatite bioceramics". *Biomaterials* **24** (25): 4609-4620.
- PORTER, A. E., PATEL, N., SKEPPER, J. N., BEST, S. M. & BONFIELD, W. (2004). "Effect of sintered silicate-substituted hydroxyapatite on remodelling processes at the bone-implant interface". *Biomaterials* **25** (16): 3303-3314.
- PORTER, A. E. (2006). "Nanoscale characterization of the interface between bone and hydroxyapatite implants and the effect of silicon on bone apposition". *Micron* **37** (8): 681-688.
- REN, F., XIN, R., GEA, X. & LENG, Y. (2009). "Characterization and structural analysis of zinc-substituted hydroxyapatites". *Acta Biomaterialia* **5** (8): 3141-3149.
- REN, F., XIN, R., GE, X. & LENG, Y. (2009). "Characterization and structural analysis of zinc-substituted hydroxyapatites". *Acta Biomaterialia* **5** (8): 3141-3149.
- REN, F., LENG, Y., XIN, R. & GE, X. (2010). "Synthesis, characterization and ab initio simulation of magnesium-substituted hydroxyapatite". *Acta Biomaterialia* **6** (7): 2787-2796.
- REYES-GASGA, J., GARCIA-GARCIA, R. & BRÈS, E. (2009). "Electron beam interaction, damage and reconstruction of hydroxyapatite". *Physica B: Condensed Matter* **404** (12-13): 1867-1873.
- SATO, K., SUETSUGU, Y., TANAKA, J., INA, S. & MONMA, H. (2000). "The Surface Structure of Hydroxyapatite Single Crystal and the Accumulation of Arachidic Acid". *Journal of Colloid and Interface Science* **224** (1): 23-27.
- SATO, K., KOGURE, T., IWAI H. & TANAKA, J. (2002). "Atomic-Scale {10-10} Interfacial Structure in Hydroxyapatite Determined by High-Resolution Transmission Electron Microscopy". *J. Am. Ceram. Soc.* **85** (12) 3054-58.

- SAHAI, N. & ANSEAU, M. (2005). "Cyclic silicate active site and stereochemical match for apatite nucleation on pseudowollastonite bioceramic–bone interfaces". *Biomaterials* **26** (29): 5763-5770.
- STADELMANN, P. A. (1987). EMS – a software package for electron diffraction analysis and HREM image simulation in materials science. *Ultramicroscopy* **21**: 131-146.
- SUVOROVA, E. I., CHRISTENSSON, F., LUNDAGER-MADSEN, H. E. & CHERNOV, A. A. (1998). "Terrestrial and space-grown HAP and OCP crystals: effect of growth conditions on perfection and morphology". *Journal of Crystal Growth* **186** (1-2): 262-274.
- SUVOROVA, E. I., MADSEN, H. E. L., (1999 a). "Observation by HRTEM the hydroxyapatite–octacalcium phosphate interface in crystals grown from aqueous solutions". *Journal of Crystal Growth* **198-199** (1): 677-681.
- SUVOROVA, E. I. & BUFFAT, P. A. (1999 b). "Electron diffraction from micro- and nanoparticles of hydroxyapatite". *Journal of Microscopy* **196** (1): 46-58.
- SUVOROVA, E. I., POLYAK, L. E., KOMAROV, V. F. & MELIKHOV, I. V. (2000). "Study of Synthetic Hydroxyapatite by the Method of High-Resolution Transmission Electron Microscopy: Morphology and Growth Direction". *Crystallography Reports* **45** (5): 857–861.
- SUVOROVA, E. I. & BUFFAT, P. A. (2001). "Electron diffraction and high resolution transmission electron microscopy in the characterization of calcium phosphate precipitation from aqueous solutions under biomineralization conditions". *European Cells and Materials* **1**: 27-42.
- SUVOROVA, E. I. & BUFFAT, P. A. (2001). "Size Effect in X-ray and Electron Diffraction Patterns from Hydroxyapatite Particles". *Crystallography Reports* **46** (5): 722–729.
- SUVOROVA, E. I., STADELMANN, P. A. & BUFFAT, P. A. (2004). "HRTEM Simulation in Determination of Thickness and Grain Misorientation for Hydroxyapatite Crystals".

- Crystallography Reports **49** (3): 343–352.
- SUVOROVA, E. I., KLECHKOVSKAYA, V. V., KOMAROV, V. F., SEVERIN, A. V., MELIKHOV, I. V. & BUFFAT, P. A. (2006). “Electron Microscopy of Biomaterials Based on Hydroxyapatite”. *Crystallography Reports* **51** (5): 881–887.
- TIZEI, L. H. G. “Análise Quantitativa de Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Resolução Atômica: Aplicação ao Estudo da Rugosidade e Interdifusão em Interfaces de Poços Quânticos de InGaP/GaAs”. Dissertação (mestrado), Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin, 2008.
- TOHDA, H., OKAZAKI, M., YANAGISAWA, T. & TAKAHASHI, J. (1995). “Transmission electron microscopic observation of heterogeneous fluoridated hydroxyapatites”. *Biomaterials* **16** (12): 945-950.
- WANG, F., LI, M. S., LU, Y. P., QI, Y. X. & LIU, Y. X. (2006). “Synthesis and microstructure of hydroxyapatite nanofibers synthesized at 37 °C”. *Materials Chemistry and Physics* **95** (1): 145-149.
- WANG, L. & NANCOLLAS G. H. (2008). “Calcium Orthophosphates: Crystallization and Dissolution”. *Chem. Rev.* **108**: 4628–4669
- WILLIAMS, D. B. & CARTER, C. B. (2009). *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. Springer, New York, NY, USA.
- WILSON, R. M., ELLIOT, J. C., DOWKER, S. E. P. & SMITH, R. I. (2004). “Rietveld structure refinement of precipitated carbonate apatite using neutron diffraction data”. *Biomaterials* **25** (11): 2205-2213.
- XIN, R., LENG, Y. & WANG, N. (2006). “In situ TEM examinations of octacalcium phosphate to hydroxyapatite transformation”. *Journal of Crystal Growth* **289** (1): 339-344.
- XIN, R., LENG, Y. & WANG, N. (2008). “Ultrastructure study of hydroxyapatite precipitation on ceramic surfaces in dog model”. *Materials Science and Engineering: C* **28**

(8): 1255-1259.

YANG, X. J., LIANG, C. Y., CAI, Y. L., HU, K., WEI, Q. & CUI, Z. D. (2009). “Recombinant human-like collagen modulated the growth of nano-hydroxyapatite on NiTi alloy”. *Materials Science and Engineering: C* **29** (1): 25-28.

YIN, X. & STOTT, M. J. (2003). “Biological calcium phosphate and Posner's cluster”. *Journal of chemical physics* **118** (8): 3717-3723.

ZHANG, H. & DARVELL, B. W. (2010). “Synthesis and characterization of hydroxyapatite whiskers by hydrothermal homogeneous precipitation using acetamide”. *Acta Biomaterialia*, In Press, Uncorrected Proof, Available online 10 February 2010.

ZHANG, J., JIANG, D., ZHANG, J., LIN, Q. & HUANG, Z. (2010) “Synthesis of organized hydroxyapatite (HA) using triton X-100”. *Ceramics International*, doi:10.1016/j.ceramint.2010.08.002.

Páginas WEB:

Inorganic Crystal Structure Database. <http://icsd.ill.eu/icsd/index.html>

III TEM / STEM summer course LME-LNLS, 2010. <http://cursos.lnls.br/>

APÊNDICE A

DETALHES SOBRE O PROCESSAMENTO E A SIMULAÇÃO DE IMAGENS

A.1 PROCESSAMENTO E INDEXAÇÃO

No DigitalMicrograph (DM) processaram-se as imagens de HRTEM, aplicando a Transformada de Fourier Rápida (FFT) às imagens inteiras ou a regiões pequenas selecionadas, de áreas de potencia inteira de dois, acessando a sua periodicidade na representação do espaço recíproco ou das frequências espaciais. Dos difratogramas gerados nesse processo, são determinadas os valores dos espaçamentos interplanares e os ângulos relativos dos diferentes planos de difração (virtuais), como mostra a Figura A.1. Com esses valores, calibra-se a imagem no JEMS, como mostra a Figura A.2a, e compara-se com os eixos de zona das diferentes estruturas cristalinas (Figura A.2b), introduzindo também os parâmetros físicos do microscópio. O programa determina os eixos de zona, para um erro de 5% nos valores das distâncias e ângulos, exibindo-os na projeção estereográfica de cada estrutura, como mostra a Figura A.3.

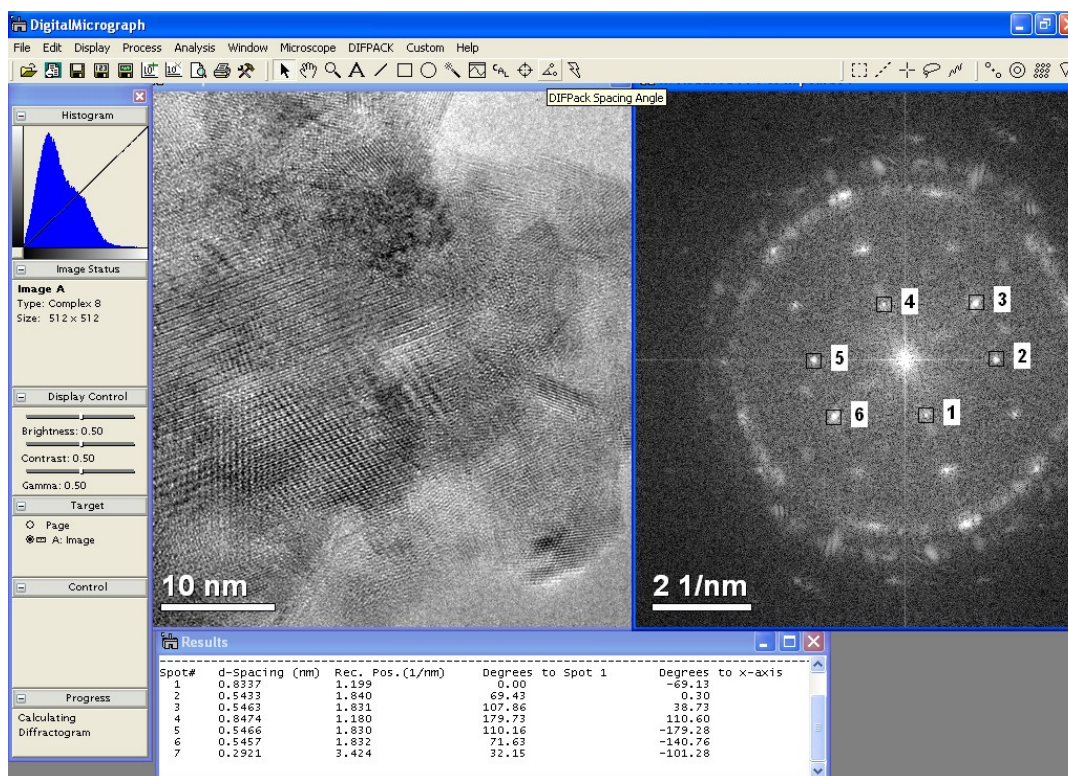


Figura A.1 Ambiente de trabalho do DigitalMicrograph, mostrando esquematicamente uma das análises feitas a uma imagem de alta resolução da CHA90.

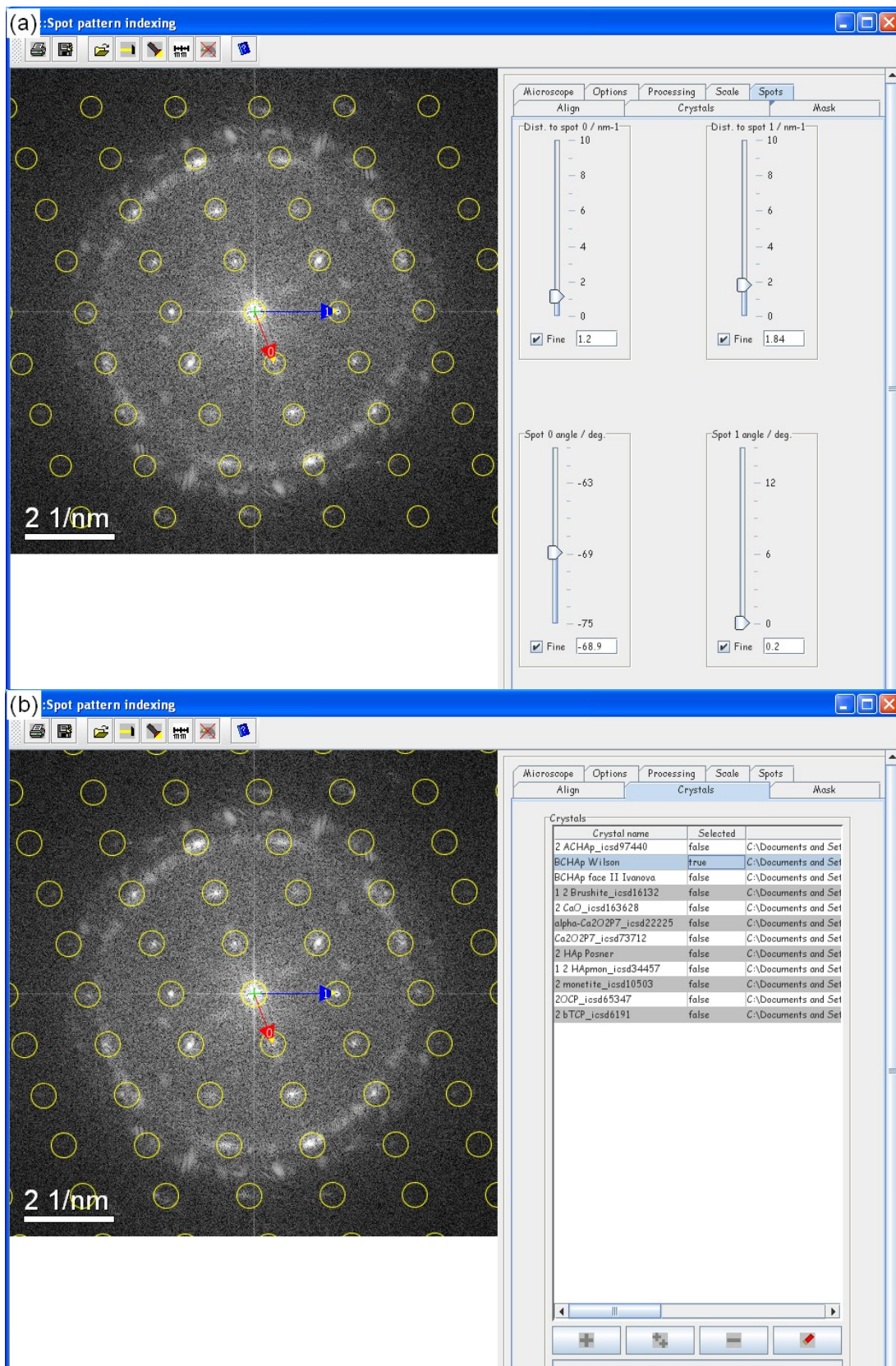


Figura A.2 Imagens do ambiente de trabalho do JEMS, (a) da calibração do difratograma a ser indexado, (b) comparando-o com os eixos de zona de diferentes estruturas cristalinas.

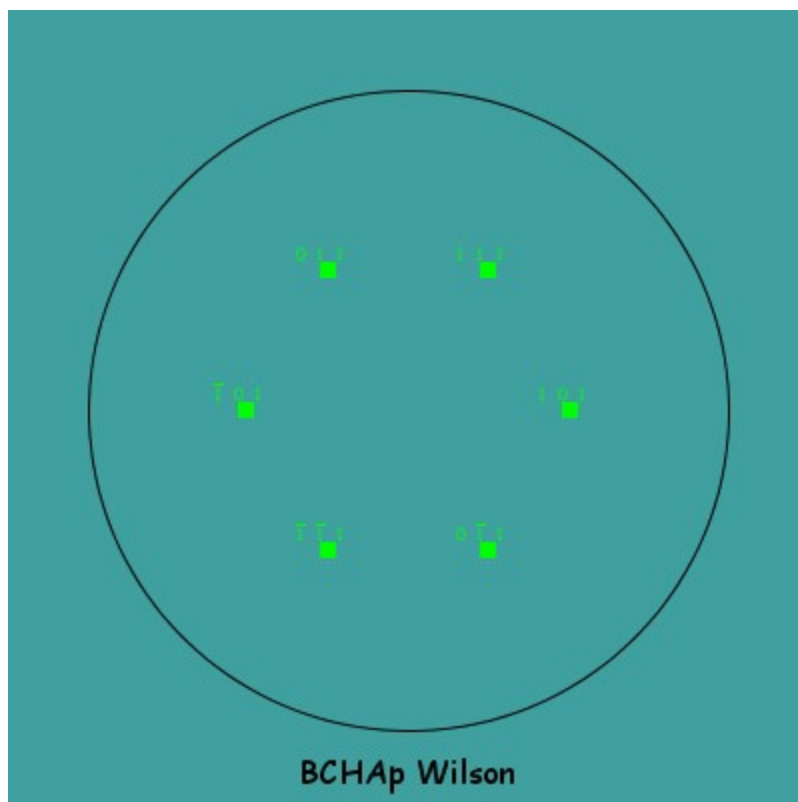


Figura A.3 O resultado da correspondência é mostrado na projeção estereográfica de cada estrutura.

A.2 PARÂMETROS DAS SIMULAÇÕES DAS IMAGENS DA ALTA RESOLUÇÃO

Determinado o eixo de zona, simula-se a imagem de alta resolução ao longo dessa direção, variando a espessura da amostra e o defocus da lente objetiva, ajustando os parâmetros de iteração que geram o *mapa* de imagens de alta resolução. O JEMS faz uso de duas aproximações para simular as imagens de alta resolução: o *Método de Multislice* e o *Método das ondas de Bloch*. Com estes métodos simula-se a propagação de uma onda de elétrons atravessando uma amostra camada por camada. O segundo método é muito mais rápido para eixos de zona grandes. A seguir detalha-se os parâmetros gerais para simular uma imagem de alta resolução:

Jems
 Electron Microscopy Software Java Version
 Version: 3.3806U2009
 Copyright © P. Stadelmann 1999-2009
 CIME-EPFL Switzerland

Platform: Windows XP

1. Space-group selection

Hexagonal space-groups: P63/m

Hexagonal lattice parameters: a/nm=0.9432, c/nm=0.6881

2. RPS code definition (RPS: Regular Point System.)

(0,0,0)+: Primitive

Centric/non-centric setting: Yes

Crystal system & lattice parameters: Hexagonal
a/nm=0.9432
c/nm=0.6881

RPS code list:

```
x      y      z
-y     x-y     z
-x+y   -x      z
-x     -y      1/2+z
y      -x+y    1/2+z
x-y    x       1/2+z
```

RPS code status: I::rps code number: 6

Equivalent reflections: +-{(h,k,l); (-h-k,h,l); (k,-h-k,l); (-h,-k,l);
(h+k,-h,l); (-k,h+k,l)}

3. Atom definition

Atom(s) list:

Symbol	wyckoff	x	y	z	D-W	Occ.	Absorp.	Charge	AFF
Ca(I)	4f	1/3	2/3	0.0014	0.005	1/3	0.041	+2	2
Ca(II)	6h	0.2466	0.9931	1/4	0.005	1/2	0.041	+2	2
O(I)	6h	0.3283	0.4846	1/4	0.005	1/2	0.029	Def	2
O(II)	6h	0.5876	0.4652	1/4	0.005	1/2	0.029	Def	2
O(III)	12i	0.3433	0.2579	0.0706	0.005	1	0.029	Def	2
P	6h	0.3982	0.3698	1/4	0.005	1/2	0.036	Def	2
H	4e	0.0	0.0	0.0617	0.005	1/6	0.022	Def	2
O	4e	0.0	0.0	0.2008	0.005	1/6	0.029	-1	2

AFF: Atomic Form Factor:

Neste caso temos as opções

DTSB, EJK, PRDW (=2), WK, wkc, Xray.

DTSB - Doyle-Turner atomic form factors (20 times faster)

EJK - Earl J. Kirkland atomic form factors

PRDW - Peng-Ren-Dudarev-Whelan atomic form factors

WK - Weickenmeier-Kohl atomic form factors with phonon absorption

wkc - Weickenmeier-Kohl atomic form factors with core and phonon absorption

Xray - X-Ray atomic form factors (Mott formula).

NOTA: foi escolhido como o fator de forma atômica (AFF) o padrão PRDW; os outros fatores não influenciam muito as simulações das imagens.

4. Microscope selection

Microscope:

Jeol 3010 LaB6 emission

Acc.volt./kv=300.00
Cc/mm=1.20
Cs/mm=0.70
C5/mm=0.0
Defocus/nm=-42.0
Ener.spread/eV=1.60

Microscope parameters:

Diffraction:
Cam.length/mm=1000.0
Acc.ang./mrad=33.0
Half conv./nm-1=1.00

Objective aperture:
Aperture diameter/nm-1=36.0
Beam stop/nm-1=0.0
Beam shift/deg.=0.0
Beam stop (*)

Optical axis:
Optical axis at: (0.000,0.000,0.000)

LACBED/DF selector:
Aperture diameter/nm-1=10.0

5. Multislice Method (HREM map):

5.1. Illumination:

Illumination model: Envelope (*)
Half-conv./mrad=1.0
Defocus spread/nm=6.4

NOTA: A seguir apresentamos os parâmetros padrões de imagem e iteração. Estes valores são particulares para cada imagem simulada.

5.2. Imaging:

Image formation parameters

Defocus min/nm=-42.0
Defocus step/nm=2.0
Defocus number=8
Image dup-x=2
Image dup-y=2
Noise %=2

5.3. Iteration:

Multislice iterations parameters:
Start after=2
Number=8
Increment=2

Atomic Form Factor: PRDW (*)

5.4. Obj.lens:
2-Fold astigm./nm=0.0
3-Fold astigm./nm=0.0
Axial coma/nm=0.0
2-Fold/degree=0.000
3-Fold/degree=0.000
Coma/degree=0.000

5.5. Cs & C5:

Cs/mm=0.7
C5/mm=0.0
Defocus/nm=-42.0

5.6. Shift:
Image shift/nm=0.0
Beam shift/deg.=0.0
Image-Shift/degree=0.0

5.7. Vibration[§]:
Drift/nm/s=0.084
X-vibration/nm=0.01
Y-vibration/nm=0.01
Drift/degree=0.000
Vibration/degree=0.000

[§] Estes valores foram fixados segundo medidas anteriormente reportadas (BETTINI, 2005).

APÊNDICE B

ARQUIVOS DO JEMS CONTENDO OS PARÂMETROS CRISTALOGRAFICOS DAS ESTRUTURAS CRISTALINAS AVALIADAS

- Hidroxiapatita (hexagonal):

```
file|C:\HA Posner.txt
name|HA Posner
creator|cospina
date|Tue Jul 20 10:27:48 BRT 2010
system|hexagonal
superCell|false
HMSymbol|176|6|1|0|0| P 63/m
rps|0| x , y , z
rps|1| -y , x - y, z
rps|2| -x + y, -x , z
rps|3| -x , -y , 1/2 + z
rps|4| y , -x + y, 1/2 + z
rps|5| x - y, x , 1/2 + z
lattice|0|0.9432
lattice|1|0.9432
lattice|2|0.6881
lattice|3|90.0
lattice|4|90.0
lattice|5|120.0
atom|0|Ca,f,0.3333,0.6667,0.0014,0.005,1.000,0.041,Def,2
atom|1|Ca,h,0.2466,0.9931,0.250,0.005,1.000,0.041,Def,2
atom|2|O ,h,0.3283,0.4846,0.250,0.005,1.000,0.029,Def,2
atom|3|O ,h,0.5876,0.4652,0.250,0.005,1.000,0.029,Def,2
atom|4|O ,i,0.3433,0.2579,0.0705,0.005,1.000,0.029,Def,2
atom|5|O ,e,0.000,0.000,0.2008,0.005,1.000,0.029,Def,2
atom|6|P ,h,0.3982,0.3682,0.250,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|7|H ,e,0.000,0.000,0.0617,0.005,1.000,0.022,Def,2
aff|0|Ca|4.47,99.523,2.971,22.696,1.97,4.195,0.482,0.417|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|1|O |0.455,23.78,0.917,7.622,0.472,2.144,0.138,0.296|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|2|P |1.888,44.876,2.469,13.538,0.805,2.642,0.32,0.361|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|3|H |0.202,30.868,0.244,8.544,0.082,1.273,0.0,0.0|Smith - Burge Acta
Cryst. 15 (1962), 182
aff|0|Ca|
0.8718903,0.5866199,0.6583525,8.004372,0.37081861,0.0613547040.022109449,0.
09086977,1.7889768,21.060514,0.49321577,1.331123|Earl J. Kirkland, Advanced
Computing in Electron Microscopy
aff|1|O|
0.36859024,0.36754256,0.13289645,19.395483,0.27710122,0.367539550.08393093,
0.758355,0.18163113,2.0436034,0.0010528987,0.031250093|Earl J. Kirkland,
Advanced Computing in Electron Microscopy
aff|2|P|
0.30971116,0.12479106,0.11825268,109.17846,1.0443068,1.34549590.026600024,0
.18309815,0.9433259,2.8834162,1.3413857,7.549608|Earl J. Kirkland, Advanced
Computing in Electron Microscopy
aff|3|H|
0.035522196,0.22535446,0.026278242,0.22535464,0.035269517,0.225355740.06777
5585,4.388501,0.0035660178,0.40388116,0.027613105,1.4448862|Earl J.
Kirkland, Advanced Computing in Electron Microscopy
ns|0|Ca|0.49
ns|1|O |0.58
ns|2|P |0.513
ns|3|H |-0.374
aff|0|Ca|
0.2355,0.1742,0.9916,1.8329,2.3959,8.8407,3.7252,47.4583,2.5647,134.9613|L.
```

Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
 aff|1|O |
 0.0365,0.0652,0.1729,0.6184,0.5805,2.9449,0.8814,9.6298,0.3121,28.2195|L.
 Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
 aff|2|P |
 0.1005,0.0977,0.4615,0.9084,1.0663,4.9654,2.5854,18.5471,1.2725,54.3648|L.
 Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
 aff|3|H |
 0.0088,0.1152,0.0449,1.0867,0.1481,4.9755,0.2356,16.5591,0.0914,43.2743|L.
 Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
 aff|0|Ca|8.6266,10.4421,7.3873,0.6599,1.5899,85.7484,1.0211,178.437,1.3751|
 XRay:: RHF::Def
 aff|1|O |3.0485,13.2771,2.2868,5.7011,1.5463,0.3239,0.867,32.9089,0.2508|
 XRay:: RHF::Def
 aff|2|P |6.4345,1.9067,4.1791,27.157,1.78,0.526,1.4908,68.1645,1.1149|
 XRay:: RHF::Def
 aff|3|H |
 0.493002,10.5109,0.322912,26.1257,0.140191,3.14236,0.04081,57.7997,0.003038
 |XRay:: SDS::Def

- Hidroxiapatita (monoclínica):

file|C:\HAMon_icsd34457.txt
 name|HAMon_icsd34457
 creator|cospina
 date|Sun Jun 27 19:48:46 BRT 2010
 system|monoclinic
 superCell|false
 HMSymbol|14|2|1|1|5| P 21/b
 rps|0| x, y, z
 rps|1| -x, 1/2 - y, 1/2 + z
 lattice|0|0.94214
 lattice|1|1.88428
 lattice|2|0.68814
 lattice|3|90.0
 lattice|4|90.0
 lattice|5|120.0
 atom|0|O ,e,0.3286,0.4918,0.2604,0.005,1.000,0.029,-2,2
 atom|1|O ,e,0.485,0.3282,0.7604,0.005,1.000,0.029,-2,2
 atom|2|O ,e,0.1568,0.5858,0.2462,0.005,1.000,0.029,-2,2
 atom|3|O ,e,0.5866,0.4828,0.2365,0.005,1.000,0.029,-2,2
 atom|4|O ,e,0.5359,0.3105,0.2422,0.005,1.000,0.029,-2,2
 atom|5|O ,e,0.1213,0.5438,0.7319,0.005,1.000,0.029,-2,2
 atom|6|O ,e,0.328,0.3746,0.0821,0.005,1.000,0.029,-2,2
 atom|7|O ,e,0.7473,0.2904,0.0804,0.005,1.000,0.029,-2,2
 atom|8|O ,e,0.0794,0.4134,0.5817,0.005,1.000,0.029,-2,2
 atom|9|O ,e,0.3578,0.3827,0.4404,0.005,1.000,0.029,-2,2
 atom|10|O ,e,0.7373,0.2949,0.439,0.005,1.000,0.029,-2,2
 atom|11|O ,e,0.0909,0.429,0.9397,0.005,1.000,0.029,-2,2
 atom|12|Ca,e,0.3259,0.5798,0.0006,0.005,1.000,0.041,+2,2
 atom|13|Ca,e,0.3412,0.5868,0.4977,0.005,1.000,0.041,+2,2
 atom|14|Ca,e,0.2465,0.2465,0.2534,0.005,1.000,0.041,+2,2
 atom|15|Ca,e,0.9932,0.6233,0.7434,0.005,1.000,0.041,+2,2
 atom|16|Ca,e,0.2533,0.3732,0.7567,0.005,1.000,0.041,+2,2
 atom|17|P ,e,0.3982,0.4342,0.2556,0.005,1.000,0.036,Def,2
 atom|18|P ,e,0.6315,0.265,0.2552,0.005,1.000,0.036,Def,2
 atom|19|P ,e,0.0302,0.449,0.7518,0.005,1.000,0.036,Def,2
 atom|20|O ,e,0.9993,0.2504,0.3045,0.005,1.000,0.029,-2,2
 atom|21|H ,e,0.000,0.250,0.4392,0.005,1.000,0.022,-1,2
 aff|0|O |0.455,23.78,0.917,7.622,0.472,2.144,0.138,0.296|Doyle - Turner
 Acta Cryst. A24 (1968), 390
 aff|1|Ca|4.47,99.523,2.971,22.696,1.97,4.195,0.482,0.417|Doyle - Turner
 Acta Cryst. A24 (1968), 390
 aff|2|P |1.888,44.876,2.469,13.538,0.805,2.642,0.32,0.361|Doyle - Turner
 Acta Cryst. A24 (1968), 390
 aff|3|H |0.202,30.868,0.244,8.544,0.082,1.273,0.0,0.0|Smith - Burge Acta
 Cryst. 15 (1962), 182
 aff|0|O |

0.36859024,0.36754256,0.13289645,19.395483,0.27710122,0.367539550.08393093,
0.758355,0.18163113,2.0436034,0.0010528987,0.031250093|Earl J. Kirkland,
Advanced Computing in Electron Microscopy
aff|1|Ca|
0.8718903,0.5866199,0.6583525,8.004372,0.37081861,0.0613547040.022109449,0.
09086977,1.7889768,21.060514,0.49321577,1.331123|Earl J. Kirkland, Advanced
Computing in Electron Microscopy
aff|2|P|
0.30971116,0.12479106,0.11825268,109.17846,1.0443068,1.34549590.026600024,0
.18309815,0.9433259,2.8834162,1.3413857,7.549608|Earl J. Kirkland, Advanced
Computing in Electron Microscopy
aff|3|H|
0.035522196,0.22535446,0.026278242,0.22535464,0.035269517,0.225355740.06777
5585,4.388501,0.0035660178,0.40388116,0.027613105,1.4448862|Earl J.
Kirkland, Advanced Computing in Electron Microscopy
ns|0|O|0.58
ns|1|Ca|0.49
ns|2|P|0.513
ns|3|H|-0.374
aff|0|O|0.0421,0.0609,0.21,0.559,0.852,2.96,1.82,11.5,1.117,37.7|L. Peng
et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276:: -2
aff|1|Ca|0.164,0.157,0.327,0.894,0.743,3.15,1.16,7.67,0.307,17.7|L. Peng et
al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276:: +2
aff|2|P|
0.1005,0.0977,0.4615,0.9084,1.0663,4.9654,2.5854,18.5471,1.2725,54.3648|L.
Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
aff|3|H|0.14,0.984,0.649,8.67,1.37,38.9,0.337,111.0,0.787,166.0|L. Peng et
al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276:: -1
aff|0|O|3.0485,13.2771,2.2868,5.7011,1.5463,0.3239,0.867,32.9089,0.2508|
XRay:: RHF::Def
aff|1|Ca|15.6348,-0.0074,7.9518,0.6089,8.4372,10.3116,0.8537,25.9905,-
14.875|XRay:: RHF:: +2
aff|2|P|6.4345,1.9067,4.1791,27.157,1.78,0.526,1.4908,68.1645,1.1149|
XRay:: RHF::Def
aff|3|H|
0.897661,53.1368,0.565616,15.187,0.415815,186.576,0.116973,3.56709,0.002389
|XRay:: HF:: -1

- Octacálcio fosfato (triclínica):

```
file|C:\OCP_icsd65347
name|OCP_icsd65347
creator|cospina
date|Wed Jun 23 11:04:25 BRT 2010
system|triclinic
superCell|false
HMSymbol|2|1|1|0|0| P -1
rps|0| x , y , z
lattice|0|1.9692
lattice|1|0.9523
lattice|2|0.6835
lattice|3|90.15
lattice|4|92.54
lattice|5|108.65
atom|0|Ca,i,0.07185,0.7944,0.00653,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|1|Ca,i,0.07078,0.80622,0.50427,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|2|Ca,i,0.36654,0.03518,0.02486,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|3|Ca,i,0.36368,0.83738,0.53455,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|4|Ca,i,0.10743,0.45025,0.76298,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|5|Ca,i,0.20145,0.66135,0.27671,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|6|Ca,i,0.21792,0.12978,0.77407,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|7|Ca,i,0.11497,0.20205,0.2625,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|8|P,i,0.04304,0.44748,0.25838,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|9|P,i,0.20786,0.77471,0.77818,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|10|P,i,0.23505,0.0122,0.27896,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|11|P,i,0.0562,0.07155,0.75918,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|12|P,i,0.49044,0.86604,0.26351,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|13|P,i,0.29949,0.47727,0.25067,0.005,1.000,0.036,Def,2
```

atom 14 | o , i, 0.0639, 0.3845, 0.0729, 0.005, 1.000, 0.029, -2, 2
atom 15 | o , i, 0.0742, 0.3852, 0.4343, 0.005, 1.000, 0.029, -2, 2
atom 16 | o , i, 0.0698, 0.6169, 0.263, 0.005, 1.000, 0.029, -2, 2
atom 17 | o , i, 0.0393, 0.390, 0.2627, 0.005, 1.000, 0.029, -2, 2
atom 18 | o , i, 0.1904, 0.6677, 0.6009, 0.005, 1.000, 0.029, -2, 2
atom 19 | o , i, 0.1813, 0.6783, 0.9544, 0.005, 1.000, 0.029, -2, 2
atom 20 | o , i, 0.1619, 0.8783, 0.7577, 0.005, 1.000, 0.029, -2, 2
atom 21 | o , i, 0.2866, 0.8671, 0.7952, 0.005, 1.000, 0.029, -2, 2
atom 22 | o , i, 0.2575, 0.0921, 0.0882, 0.005, 1.000, 0.029, -2, 2
atom 23 | o , i, 0.2446, 0.1276, 0.4452, 0.005, 1.000, 0.029, -2, 2
atom 24 | o , i, 0.156, 0.0823, 0.2657, 0.005, 1.000, 0.029, -2, 2
atom 25 | o , i, 0.2818, 0.0874, 0.3185, 0.005, 1.000, 0.029, -2, 2
atom 26 | o , i, 0.1024, 0.0973, 0.5782, 0.005, 1.000, 0.029, -2, 2
atom 27 | o , i, 0.1079, 0.107, 0.9405, 0.005, 1.000, 0.029, -2, 2
atom 28 | o , i, 0.0073, 0.1669, 0.7553, 0.005, 1.000, 0.029, -2, 2
atom 29 | o , i, 0.0126, 0.095, 0.7603, 0.005, 1.000, 0.029, -2, 2
atom 30 | o , i, 0.4856, 0.7457, 0.1025, 0.005, 1.000, 0.029, -2, 2
atom 31 | o , i, 0.4796, 0.7893, 0.4625, 0.005, 1.000, 0.029, -2, 2
atom 32 | o , i, 0.4301, 0.9296, 0.2313, 0.005, 1.000, 0.029, -2, 2
atom 33 | o , i, 0.5652, 0.9745, 0.2531, 0.005, 1.000, 0.029, -2, 2
atom 34 | o , i, 0.220, 0.4071, 0.2121, 0.005, 1.000, 0.029, -2, 2
atom 35 | o , i, 0.3266, 0.3831, 0.4044, 0.005, 1.000, 0.029, -2, 2
atom 36 | o , i, 0.3393, 0.480, 0.0664, 0.005, 1.000, 0.029, -2, 2
atom 37 | o , i, 0.3135, 0.6308, 0.3325, 0.005, 1.000, 0.029, -2, 2
atom 38 | o , i, 0.4206, 0.2322, 0.2606, 0.005, 1.000, 0.029, -2, 2
atom 39 | o , i, 0.3492, 0.265, 0.833, 0.005, 1.000, 0.029, -2, 2
atom 40 | o , i, 0.3883, 0.6787, 0.7919, 0.005, 0.500, 0.029, -2, 2
atom 41 | o , i, 0.3526, 0.6122, 0.7251, 0.005, 0.500, 0.029, -2, 2
atom 42 | o , i, 0.2189, 0.3896, 0.7788, 0.005, 1.000, 0.029, -2, 2
atom 43 | o , i, 0.4699, 0.4735, 0.6781, 0.005, 1.000, 0.029, -2, 2
atom 44 | H , i, 0.459, 0.780, 0.009, 0.005, 1.000, 0.022, Def, 2
atom 45 | H , i, 0.299, 0.285, 0.418, 0.005, 1.000, 0.022, Def, 2
atom 46 | H , i, 0.401, 0.307, 0.292, 0.005, 1.000, 0.022, Def, 2
atom 47 | H , i, 0.453, 0.216, 0.384, 0.005, 1.000, 0.022, Def, 2
atom 48 | H , i, 0.350, 0.329, 0.901, 0.005, 1.000, 0.022, Def, 2
atom 49 | H , i, 0.386, 0.303, 0.769, 0.005, 1.000, 0.022, Def, 2
atom 50 | H , i, 0.365, 0.584, 0.877, 0.005, 1.000, 0.022, Def, 2
atom 51 | H , i, 0.421, 0.632, 0.673, 0.005, 0.500, 0.022, Def, 2
atom 52 | H , i, 0.333, 0.539, 0.635, 0.005, 0.500, 0.022, Def, 2
atom 53 | H , i, 0.254, 0.456, 0.740, 0.005, 1.000, 0.022, Def, 2
atom 54 | H , i, 0.230, 0.387, 0.904, 0.005, 1.000, 0.022, Def, 2
atom 55 | H , i, 0.494, 0.578, 0.789, 0.005, 1.000, 0.022, Def, 2
atom 56 | H , i, 0.493, 0.434, 0.808, 0.005, 1.000, 0.022, Def, 2
aff|0|Ca|4.47, 99.523, 2.971, 22.696, 1.97, 4.195, 0.482, 0.417|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|1|P|1.888, 44.876, 2.469, 13.538, 0.805, 2.642, 0.32, 0.361|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|2|O|0.455, 23.78, 0.917, 7.622, 0.472, 2.144, 0.138, 0.296|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|3|H|0.202, 30.868, 0.244, 8.544, 0.082, 1.273, 0.0, 0.0|Smith - Burge Acta
Cryst. 15 (1962), 182
aff|0|Ca|
0.8718903, 0.5866199, 0.6583525, 8.004372, 0.37081861, 0.0613547040.022109449, 0.
09086977, 1.7889768, 21.060514, 0.49321577, 1.331123|Earl J. Kirkland, Advanced
Computing in Electron Microscopy
aff|1|P|
0.30971116, 0.12479106, 0.11825268, 109.17846, 1.0443068, 1.34549590.026600024, 0.
.18309815, 0.9433259, 2.8834162, 1.3413857, 7.549608|Earl J. Kirkland, Advanced
Computing in Electron Microscopy
aff|2|O|
0.36859024, 0.36754256, 0.13289645, 19.395483, 0.27710122, 0.367539550.08393093,
0.758355, 0.18163113, 2.0436034, 0.0010528987, 0.031250093|Earl J. Kirkland,
Advanced Computing in Electron Microscopy
aff|3|H|
0.035522196, 0.22535446, 0.026278242, 0.22535464, 0.035269517, 0.225355740.06777
5585, 4.388501, 0.0035660178, 0.40388116, 0.027613105, 1.4448862|Earl J.
Kirkland, Advanced Computing in Electron Microscopy
ns|1|O|Ca|0.49
ns|1|P|0.513
ns|2|O|0.58

```

ns1|3|H|-0.374
aff|0|Ca|0.164,0.157,0.327,0.894,0.743,3.15,1.16,7.67,0.307,17.7|L. Peng et
al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276:: +2
aff|1|P|
0.1005,0.0977,0.4615,0.9084,1.0663,4.9654,2.5854,18.5471,1.2725,54.3648|L.
Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
aff|2|O|0.0421,0.0609,0.21,0.559,0.852,2.96,1.82,11.5,1.117,37.7|L. Peng
et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276:: -2
aff|3|H|
0.0088,0.1152,0.0449,1.0867,0.1481,4.9755,0.2356,16.5591,0.0914,43.2743|L.
Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def

```

- Octacálcio fosfato (triclinica):

```

file|C:\OCP_icsd27050.txt
name|OCP_icsd27050
creator|cospina
date|Thu Jun 24 17:36:39 BRT 2010
system|triclinic
superCell|false
HMSymbol|2|1|1|0|0| P -1
rps|0| x , y , z
lattice|0|1.987
lattice|1|0.963
lattice|2|0.6875
lattice|3|89.28
lattice|4|92.22
lattice|5|108.95
atom|0|Ca,i,0.0717,0.7929,0.0048,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|1|Ca,i,0.0702,0.8055,0.5029,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|2|Ca,i,0.366,0.0246,0.0226,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|3|Ca,i,0.3628,0.8339,0.5313,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|4|Ca,i,0.1071,0.449,0.7617,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|5|Ca,i,0.2016,0.660,0.2745,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|6|Ca,i,0.2178,0.125,0.7697,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|7|Ca,i,0.1153,0.2006,0.2606,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|8|P,i,0.0431,0.4473,0.2576,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|9|P,i,0.2073,0.7703,0.7749,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|10|P,i,0.2348,0.0096,0.2736,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|11|P,i,0.0562,0.0708,0.7577,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|12|P,i,0.4922,0.8646,0.2668,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|13|P,i,0.3001,0.4748,0.2455,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|14|O,i,0.0638,0.3836,0.0744,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|15|O,i,0.0751,0.3835,0.4312,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|16|O,i,0.1897,0.6638,0.5986,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|17|O,i,0.1812,0.6769,0.9556,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|18|O,i,0.2589,0.0867,0.0798,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|19|O,i,0.2452,0.1271,0.4356,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|20|O,i,0.1031,0.0981,0.5766,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|21|O,i,0.1071,0.103,0.9404,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|22|O,i,0.4891,0.7499,0.1045,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|23|O,i,0.4803,0.7856,0.4661,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|24|O,i,0.0693,0.6141,0.260,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|25|O,i,0.0386,0.6095,0.736,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|26|O,i,0.160,0.8727,0.7506,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|27|O,i,0.2852,0.8573,0.7889,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|28|O,i,0.1547,0.9172,0.2606,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|29|O,i,0.2803,0.9085,0.3103,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|30|O,i,0.0075,0.1677,0.7543,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|31|O,i,0.0133,0.9075,0.7607,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|32|O,i,0.4317,0.9276,0.2311,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|33|O,i,0.4332,0.0284,0.7404,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|34|O,i,0.2187,0.4045,0.2111,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|35|O,i,0.3272,0.3791,0.3976,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|36|O,i,0.3335,0.473,0.052,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|37|O,i,0.3153,0.628,0.3236,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|38|O,i,0.4212,0.2259,0.2577,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|39|O,i,0.3481,0.2501,0.8202,0.005,1.000,0.029,-2,2

```

```

atom|40|O ,i,0.3506,0.6046,0.7244,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|41|O ,i,0.2205,0.3886,0.7743,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|42|O ,i,0.4618,0.4718,0.6508,0.005,1.000,0.029,-2,2
aff|0|Ca|4.47,99.523,2.971,22.696,1.97,4.195,0.482,0.417|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|1|P |1.888,44.876,2.469,13.538,0.805,2.642,0.32,0.361|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|2|O |0.455,23.78,0.917,7.622,0.472,2.144,0.138,0.296|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|0|Ca|
0.8718903,0.5866199,0.6583525,8.004372,0.37081861,0.0613547040.022109449,0.
09086977,1.7889768,21.060514,0.49321577,1.331123|Earl J. Kirkland, Advanced
Computing in Electron Microscopy
aff|1|P|
0.30971116,0.12479106,0.11825268,109.17846,1.0443068,1.34549590.026600024,0
.18309815,0.9433259,2.8834162,1.3413857,7.549608|Earl J. Kirkland, Advanced
Computing in Electron Microscopy
aff|2|O|
0.36859024,0.36754256,0.13289645,19.395483,0.27710122,0.367539550.08393093,
0.758355,0.18163113,2.0436034,0.0010528987,0.031250093|Earl J. Kirkland,
Advanced Computing in Electron Microscopy
ns|0|Ca|0.49
ns|1|P |0.513
ns|2|O |0.58
aff|0|Ca|0.164,0.157,0.327,0.894,0.743,3.15,1.16,7.67,0.307,17.7|L. Peng et
al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276:: +2
aff|1|P |
0.1005,0.0977,0.4615,0.9084,1.0663,4.9654,2.5854,18.5471,1.2725,54.3648|L.
Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
aff|2|O |0.0421,0.0609,0.21,0.559,0.852,2.96,1.82,11.5,1.117,37.7|L. Peng
et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276:: -2
aff|0|Ca|15.6348,-0.0074,7.9518,0.6089,8.4372,10.3116,0.8537,25.9905,-
14.875|XRay:: RHF:: +2
aff|1|P |6.4345,1.9067,4.1791,27.157,1.78,0.526,1.4908,68.1645,1.1149|
XRay:: RHF::Def
aff|2|O |3.0485,13.2771,2.2868,5.7011,1.5463,0.3239,0.867,32.9089,0.2508|
XRay:: RHF::Def

```

- Brushita (monoclinica):

```

file|C:\Brushite_icsd16132.txt
name|Brushite_icsd16132
creator|cospina
date|Wed Jun 16 16:33:19 BRT 2010
system|monoclinic
superCell|false
HMSymbol|9|2|0|0|4| I a
rps|0| x, y, z
rps|1| 1/2 + x, -y, z
lattice|0|0.5812
lattice|1|1.518
lattice|2|0.6239
lattice|3|90.0
lattice|4|116.43
lattice|5|90.0
atom|0|Ca,a,0.7559,0.3266,0.5059,0.005,1.000,0.04102,+2,2
atom|1|P ,a,0.2485,0.3225,0.0143,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|2|O ,a,0.2423,0.3675,0.2163,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|3|O ,a,0.5143,0.2823,0.0801,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|4|O ,a,0.1918,0.3927,0.2016,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|5|O ,a,0.0346,0.2532,0.1091,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|6|O ,a,0.6233,0.4262,0.7343,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|7|O ,a,0.7823,0.4473,0.2738,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|8|H ,a,0.1568,0.3293,0.2897,0.005,1.000,0.022,Def,2
atom|9|H ,a,0.6427,0.4898,0.7482,0.005,1.000,0.022,Def,2
atom|10|H ,a,0.4647,0.4121,0.7452,0.005,1.000,0.022,Def,2
atom|11|H ,a,0.7785,0.5094,0.2794,0.005,1.000,0.022,Def,2
atom|12|H ,a,0.756,0.4334,0.1167,0.005,1.000,0.022,Def,2

```


aff|0|Ca|4.47,99.523,2.971,22.696,1.97,4.195,0.482,0.417|Doyle - Turner
 Acta Cryst. A24 (1968), 390
 aff|1|P |1.888,44.876,2.469,13.538,0.805,2.642,0.32,0.361|Doyle - Turner
 Acta Cryst. A24 (1968), 390
 aff|2|O |0.455,23.78,0.917,7.622,0.472,2.144,0.138,0.296|Doyle - Turner
 Acta Cryst. A24 (1968), 390
 aff|3|H |0.202,30.868,0.244,8.544,0.082,1.273,0.0,0.0|Smith - Burge Acta
 Cryst. 15 (1962), 182
 aff|0|Ca|
 0.8718903,0.5866199,0.6583525,8.004372,0.37081861,0.0613547040.022109449,0.
 09086977,1.7889768,21.060514,0.49321577,1.331123|Earl J. Kirkland, Advanced
 Computing in Electron Microscopy
 aff|1|P|
 0.30971116,0.12479106,0.11825268,109.17846,1.0443068,1.34549590.026600024,0
 .18309815,0.9433259,2.8834162,1.3413857,7.549608|Earl J. Kirkland, Advanced
 Computing in Electron Microscopy
 aff|2|O|
 0.36859024,0.36754256,0.13289645,19.395483,0.27710122,0.367539550.08393093,
 0.758355,0.18163113,2.0436034,0.0010528987,0.031250093|Earl J. Kirkland,
 Advanced Computing in Electron Microscopy
 aff|3|H|
 0.035522196,0.22535446,0.026278242,0.22535464,0.035269517,0.225355740.06777
 5585,4.388501,0.0035660178,0.40388116,0.027613105,1.4448862|Earl J.
 Kirkland, Advanced Computing in Electron Microscopy
 ns|0|Ca|0.49
 ns|1|P |0.513
 ns|2|O |0.58
 ns|3|H |-0.374
 aff|0|Ca|0.164,0.157,0.327,0.894,0.743,3.15,1.16,7.67,0.307,17.7|L. Peng et
 al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276:: +2
 aff|1|P |
 0.1005,0.0977,0.4615,0.9084,1.0663,4.9654,2.5854,18.5471,1.2725,54.3648|L.
 Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
 aff|2|O |0.0421,0.0609,0.21,0.559,0.852,2.96,1.82,11.5,1.117,37.7|L. Peng
 et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276:: -2
 aff|3|H |
 0.0088,0.1152,0.0449,1.0867,0.1481,4.9755,0.2356,16.5591,0.0914,43.2743|L.
 Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
 aff|0|Ca|15.6348,-0.0074,7.9518,0.6089,8.4372,10.3116,0.8537,25.9905,-
 14.875|XRay:: RHF:: +2
 aff|1|P |6.4345,1.9067,4.1791,27.157,1.78,0.526,1.4908,68.1645,1.1149|
 XRay:: RHF::Def
 aff|2|O |3.0485,13.2771,2.2868,5.7011,1.5463,0.3239,0.867,32.9089,0.2508|
 XRay:: RHF::Def
 aff|3|H |
 0.493002,10.5109,0.322912,26.1257,0.140191,3.14236,0.04081,57.7997,0.003038
 |XRay:: SDS::Def

- Monetita (triclinica):

file|C:\monetite_icsd31046.txt
 name|monetite_icsd31046
 creator|cospina
 date|Mon Jun 21 11:40:30 BRT 2010
 system|triclinic
 superCell|false
 HMSymbol|2|1|1|0|0| P -1
 rps|0| x , y , z
 lattice|0|0.69
 lattice|1|0.665
 lattice|2|0.7
 lattice|3|96.35
 lattice|4|103.9
 lattice|5|88.73
 atom|0|Ca,i,0.2941,0.4343,0.2718,0.005,1.000,0.041,Def,2
 atom|1|Ca,i,0.1751,0.8359,0.6665,0.005,1.000,0.041,Def,2
 atom|2|P ,i,0.2079,0.3793,0.7198,0.005,1.000,0.036,Def,2
 atom|3|P ,i,0.2965,0.9446,0.2096,0.005,1.000,0.036,Def,2

```

atom|4|O ,i,0.3222,0.3373,0.9353,0.005,1.000,0.029,Def,2
atom|5|O ,i,0.3467,0.4895,0.6274,0.005,1.000,0.029,Def,2
atom|6|O ,i,0.1357,0.1829,0.5964,0.005,1.000,0.029,Def,2
atom|7|O ,i,0.0383,0.5227,0.7456,0.005,1.000,0.029,Def,2
atom|8|O ,i,0.3313,0.8319,0.015,0.005,1.000,0.029,Def,2
atom|9|O ,i,0.4597,0.1044,0.3039,0.005,1.000,0.029,Def,2
atom|10|O ,i,0.0961,0.066,0.1637,0.005,1.000,0.029,Def,2
atom|11|O ,i,0.2865,0.7883,0.3494,0.005,1.000,0.029,Def,2
aff|0|Ca|4.47,99.523,2.971,22.696,1.97,4.195,0.482,0.417|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|1|P |1.888,44.876,2.469,13.538,0.805,2.642,0.32,0.361|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|2|O |0.455,23.78,0.917,7.622,0.472,2.144,0.138,0.296|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|0|Ca|
0.8718903,0.5866199,0.6583525,8.004372,0.37081861,0.0613547040.022109449,0.
09086977,1.7889768,21.060514,0.49321577,1.331123|Earl J. Kirkland, Advanced
Computing in Electron Microscopy
aff|1|P|
0.30971116,0.12479106,0.11825268,109.17846,1.0443068,1.34549590.026600024,0
.18309815,0.9433259,2.8834162,1.3413857,7.549608|Earl J. Kirkland, Advanced
Computing in Electron Microscopy
aff|2|O|
0.36859024,0.36754256,0.13289645,19.395483,0.27710122,0.367539550.08393093,
0.758355,0.18163113,2.0436034,0.0010528987,0.031250093|Earl J. Kirkland,
Advanced Computing in Electron Microscopy
ns|0|Ca|0.49
ns|1|P |0.513
ns|2|O |0.58
aff|0|Ca|
0.2355,0.1742,0.9916,1.8329,2.3959,8.8407,3.7252,47.4583,2.5647,134.9613|L.
Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
aff|1|P |
0.1005,0.0977,0.4615,0.9084,1.0663,4.9654,2.5854,18.5471,1.2725,54.3648|L.
Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
aff|2|O |
0.0365,0.0652,0.1729,0.6184,0.5805,2.9449,0.8814,9.6298,0.3121,28.2195|L.
Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
aff|0|Ca|8.6266,10.4421,7.3873,0.6599,1.5899,85.7484,1.0211,178.437,1.3751|
XRay:: RHF::Def
aff|1|P |6.4345,1.9067,4.1791,27.157,1.78,0.526,1.4908,68.1645,1.1149|
XRay:: RHF::Def
aff|2|O |3.0485,13.2771,2.2868,5.7011,1.5463,0.3239,0.867,32.9089,0.2508|
XRay:: RHF::Def

```

- Monetita (triclinica):

```

file|C:\monetite_icsd10503.txt
name|monetite_icsd10503
creator|cospina
date|Mon Jun 21 11:32:18 BRT 2010
system|triclinic
superCell|false
HMSymbol|2|1|1|0|0| P -1
rps|0| x , y , z
lattice|0|0.6916
lattice|1|0.6619
lattice|2|0.6946
lattice|3|96.18
lattice|4|103.82
lattice|5|88.34
atom|0|Ca,i,0.29194,0.42186,0.27807,0.005,1.000,0.041,Def,2
atom|1|Ca,i,0.17737,0.83713,0.66068,0.005,1.000,0.041,Def,2
atom|2|P ,i,0.21053,0.38189,0.72423,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|3|P ,i,0.2942,0.06627,0.20569,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|4|O ,i,0.3232,0.3317,0.942,0.005,1.000,0.029,Def,2
atom|5|O ,i,0.357,0.4938,0.6369,0.005,1.000,0.029,Def,2
atom|6|O ,i,0.1413,0.184,0.5955,0.005,1.000,0.029,Def,2

```

```

atom|7|O ,i,0.0431,0.5281,0.7477,0.005,1.000,0.029,Def,2
atom|8|O ,i,0.3354,0.1594,0.0102,0.005,1.000,0.029,Def,2
atom|9|O ,i,0.4615,0.0848,0.3172,0.005,1.000,0.029,Def,2
atom|10|O ,i,0.102,0.0698,0.1637,0.005,1.000,0.029,Def,2
atom|11|O ,i,0.272,0.2258,0.3401,0.005,1.000,0.029,Def,2
atom|12|H ,a,0.000,0.000,0.000,0.005,1.000,0.022,Def,2
atom|13|H ,i,0.428,0.274,0.939,0.005,1.000,0.022,Def,2
atom|14|H ,i,0.509,0.094,0.480,0.005,0.500,0.022,Def,2
aff|0|Ca|4.47,99.523,2.971,22.696,1.97,4.195,0.482,0.417|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|1|P |1.888,44.876,2.469,13.538,0.805,2.642,0.32,0.361|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|2|O |0.455,23.78,0.917,7.622,0.472,2.144,0.138,0.296|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|3|H |0.202,30.868,0.244,8.544,0.082,1.273,0.0,0.0|Smith - Burge Acta
Cryst. 15 (1962), 182
aff|0|Ca|
0.8718903,0.5866199,0.6583525,8.004372,0.37081861,0.0613547040.022109449,0.
09086977,1.7889768,21.060514,0.49321577,1.331123|Earl J. Kirkland, Advanced
Computing in Electron Microscopy
aff|1|P|
0.30971116,0.12479106,0.11825268,109.17846,1.0443068,1.34549590.026600024,0
.18309815,0.9433259,2.8834162,1.3413857,7.549608|Earl J. Kirkland, Advanced
Computing in Electron Microscopy
aff|2|O|
0.36859024,0.36754256,0.13289645,19.395483,0.27710122,0.367539550.08393093,
0.758355,0.18163113,2.0436034,0.0010528987,0.031250093|Earl J. Kirkland,
Advanced Computing in Electron Microscopy
aff|3|H|
0.035522196,0.22535446,0.026278242,0.22535464,0.035269517,0.225355740.06777
5585,4.388501,0.0035660178,0.40388116,0.027613105,1.4448862|Earl J.
Kirkland, Advanced Computing in Electron Microscopy
ns|0|Ca|0.49
ns|1|P |0.513
ns|2|O |0.58
ns|3|H |-0.374
aff|0|Ca|
0.2355,0.1742,0.9916,1.8329,2.3959,8.8407,3.7252,47.4583,2.5647,134.9613|L.
Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
aff|1|P |
0.1005,0.0977,0.4615,0.9084,1.0663,4.9654,2.5854,18.5471,1.2725,54.3648|L.
Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
aff|2|O |
0.0365,0.0652,0.1729,0.6184,0.5805,2.9449,0.8814,9.6298,0.3121,28.2195|L.
Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
aff|3|H |
0.0088,0.1152,0.0449,1.0867,0.1481,4.9755,0.2356,16.5591,0.0914,43.2743|L.
Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
aff|0|Ca|8.6266,10.4421,7.3873,0.6599,1.5899,85.7484,1.0211,178.437,1.3751|
XRay:: RHF::Def
aff|1|P |6.4345,1.9067,4.1791,27.157,1.78,0.526,1.4908,68.1645,1.1149|
XRay:: RHF::Def
aff|2|O |3.0485,13.2771,2.2868,5.7011,1.5463,0.3239,0.867,32.9089,0.2508|
XRay:: RHF::Def
aff|3|H |
0.493002,10.5109,0.322912,26.1257,0.140191,3.14236,0.04081,57.7997,0.003038
|XRay:: SDS::Def

```

- β-Tricalcío fosfato (romboédrico):

```

file|C:\bTCP_icsd6191.txt
name|bTCP_icsd6191
creator|cospina
date|Fri Jun 18 13:36:41 BRT 2010
system|trigonal
superCell|false
HMSymbol|161|6|0|0|0| R 3 c
rps|0| x , y , z

```

```

rps|1| -y , x - y, z
rps|2| -x + y, -x , z
rps|3| -y , -x , 1/2 + z
rps|4| -x + y, y , 1/2 + z
rps|5| x , x - y, 1/2 + z
lattice|0|1.0439
lattice|1|1.0439
lattice|2|3.7375
lattice|3|90.0
lattice|4|90.0
lattice|5|120.0
atom|0|Ca,b,0.2766,0.1421,0.1658,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|1|Ca,b,0.3836,0.1775,0.0336,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|2|Ca,b,0.2721,0.1482,0.0606,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|3|Ca,a,0.000,0.000,0.085,0.005,0.491,0.041,+2,2
atom|4|Ca,a,0.000,0.000,0.2658,0.005,0.999,0.041,+2,2
atom|5|P ,a,0.000,0.000,0.000,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|6|O ,b,0.007,0.1366,0.136,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|7|O ,a,0.000,0.000,0.040,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|8|P ,b,0.3109,0.1365,0.132,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|9|O ,b,0.2736,0.090,0.0926,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|10|O ,b,0.2302,0.2171,0.1446,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|11|O ,b,0.2735,0.0053,0.1523,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|12|O ,b,0.4777,0.2392,0.1378,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|13|P ,b,0.3465,0.1537,0.2333,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|14|O ,b,0.4031,0.0489,0.2211,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|15|O ,b,0.4246,0.3056,0.2152,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|16|O ,b,0.1814,0.0805,0.2233,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|17|O ,b,0.3696,0.1748,0.2735,0.005,1.000,0.029,-2,2
aff|0|Ca|4.47,99.523,2.971,22.696,1.97,4.195,0.482,0.417|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|1|P |1.888,44.876,2.469,13.538,0.805,2.642,0.32,0.361|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|2|O |0.455,23.78,0.917,7.622,0.472,2.144,0.138,0.296|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|0|Ca|
0.8718903,0.5866199,0.6583525,8.004372,0.37081861,0.0613547040.022109449,0.
09086977,1.7889768,21.060514,0.49321577,1.331123|Earl J. Kirkland, Advanced
Computing in Electron Microscopy
aff|1|P|
0.30971116,0.12479106,0.11825268,109.17846,1.0443068,1.34549590.026600024,0
.18309815,0.9433259,2.8834162,1.3413857,7.549608|Earl J. Kirkland, Advanced
Computing in Electron Microscopy
aff|2|O|
0.36859024,0.36754256,0.13289645,19.395483,0.27710122,0.367539550.08393093,
0.758355,0.18163113,2.0436034,0.0010528987,0.031250093|Earl J. Kirkland,
Advanced Computing in Electron Microscopy
ns|0|Ca|0.49
ns|1|P |0.513
ns|2|O |0.58
aff|0|Ca|0.164,0.157,0.327,0.894,0.743,3.15,1.16,7.67,0.307,17.7|L. Peng et
al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276:: +2
aff|1|P |
0.1005,0.0977,0.4615,0.9084,1.0663,4.9654,2.5854,18.5471,1.2725,54.3648|L.
Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
aff|2|O |0.0421,0.0609,0.21,0.559,0.852,2.96,1.82,11.5,1.117,37.7|L. Peng
et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276:: -2
aff|0|Ca|15.6348,-0.0074,7.9518,0.6089,8.4372,10.3116,0.8537,25.9905,-
14.875|XRay:: RHF:: +2
aff|1|P |6.4345,1.9067,4.1791,27.157,1.78,0.526,1.4908,68.1645,1.1149|
XRay:: RHF::Def
aff|2|O |3.0485,13.2771,2.2868,5.7011,1.5463,0.3239,0.867,32.9089,0.2508|
XRay:: RHF::Def

```

- Carbonato hidroxiapatita do tipo B, modelo 1 (hexagonal):

```

file|C:\BCHA 1 wilson.txt
name|BCHA 1 wilson

```

```

creator|cospina
date|Sat Jun 26 17:30:21 BRT 2010
system|hexagonal
superCell|false
HMSymbol|176|6|1|0|0| P 63/m
rps|0| x , y , z
rps|1| -y , x - y, z
rps|2| -x + y, -x , z
rps|3| -x , -y , 1/2 + z
rps|4| y , -x + y, 1/2 + z
rps|5| x - y, x , 1/2 + z
lattice|0|0.93446
lattice|1|0.93446
lattice|2|0.69199
lattice|3|90.0
lattice|4|90.0
lattice|5|120.0
atom|0|Ca,f,0.333333,0.666667,0.0014,0.0142,0.910,0.041,+2,2
atom|1|Ca,h,0.2447,0.9858,0.250,0.0182,0.907,0.041,+2,2
atom|2|P ,h,0.3945,0.3673,0.250,0.0128,0.717,0.036,Def,2
atom|3|O ,h,0.3206,0.4777,0.250,0.017,0.717,0.029,-2,2
atom|4|O ,h,0.5869,0.4725,0.250,0.0341,0.717,0.029,-2,2
atom|5|O ,i,0.3486,0.259,0.0684,0.0415,0.717,0.029,-2,2
atom|6|C ,i,0.408,0.398,0.187,0.0197,0.141,0.027,Def,2
atom|7|O ,h,0.347,0.488,0.250,0.0197,0.283,0.029,-2,2
atom|8|O ,h,0.556,0.440,0.250,0.0197,0.283,0.029,-2,2
atom|9|O ,i,0.308,0.255,0.107,0.0197,0.141,0.029,-2,2
atom|10|O ,e,0.000,0.000,0.170,0.005,0.490,0.029,-2,2
aff|0|Ca|4.47,99.523,2.971,22.696,1.97,4.195,0.482,0.417|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|1|P |1.888,44.876,2.469,13.538,0.805,2.642,0.32,0.361|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|2|O |0.455,23.78,0.917,7.622,0.472,2.144,0.138,0.296|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|3|C |0.731,36.995,1.195,11.297,0.456,2.814,0.125,0.346|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|0|Ca|
0.8718903,0.5866199,0.6583525,8.004372,0.37081861,0.0613547040.022109449,0.
09086977,1.7889768,21.060514,0.49321577,1.331123|Earl J. Kirkland, Advanced
Computing in Electron Microscopy
aff|1|P |
0.30971116,0.12479106,0.11825268,109.17846,1.0443068,1.34549590.026600024,0
.18309815,0.9433259,2.8834162,1.3413857,7.549608|Earl J. Kirkland, Advanced
Computing in Electron Microscopy
aff|2|O |
0.36859024,0.36754256,0.13289645,19.395483,0.27710122,0.367539550.08393093,
0.758355,0.18163113,2.0436034,0.0010528987,0.031250093|Earl J. Kirkland,
Advanced Computing in Electron Microscopy
aff|3|C |
0.2531484,0.20876178,0.16695301,5.6980486,0.16025001,0.208774160.14163335,1
.3411286,0.36024445,3.8166533,8.6619286E-4,0.041220453|Earl J. Kirkland,
Advanced Computing in Electron Microscopy
ns|0|Ca|0.49
ns|1|P |0.513
ns|2|O |0.58
ns|3|C |0.665
aff|0|Ca|0.164,0.157,0.327,0.894,0.743,3.15,1.16,7.67,0.307,17.7|L. Peng et
al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276:: +2
aff|1|P |
0.1005,0.0977,0.4615,0.9084,1.0663,4.9654,2.5854,18.5471,1.2725,54.3648|L.
Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
aff|2|O |0.0421,0.0609,0.21,0.559,0.852,2.96,1.82,11.5,1.117,37.7|L. Peng
et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276:: -2
aff|3|C |
0.0489,0.114,0.2091,1.0825,0.7537,5.4281,1.142,17.8811,0.3555,51.1341|L.
Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
aff|0|Ca|15.6348,-0.0074,7.9518,0.6089,8.4372,10.3116,0.8537,25.9905,-
14.875|XRay:: RHF:: +2
aff|1|P |6.4345,1.9067,4.1791,27.157,1.78,0.526,1.4908,68.1645,1.1149|
XRay:: RHF::Def

```

```

aff|2|O |3.0485,13.2771,2.2868,5.7011,1.5463,0.3239,0.867,32.9089,0.2508|
XRay:: RHF::Def
aff|3|C |2.31,20.8439,1.02,10.2075,1.5886,0.5687,0.865,51.6512,0.2156|
XRay:: RHF::Def

```

- Carbonato hidroxiapatita do tipo B, modelo 2 (hexagonal):

```

file|C:\BCHA 2 Ivanova.txt
name|BCHA 2 Ivanova
creator|cospina
date|Sat Jun 26 16:16:31 BRT 2010
system|hexagonal
superCell|false
HMSymbol|176|6|1|0|0| P 63/m
rps|0| x , y , z
rps|1| -y , x - y, z
rps|2| -x + y, -x , z
rps|3| -x , -y , 1/2 + z
rps|4| y , -x + y, 1/2 + z
rps|5| x - y, x , 1/2 + z
lattice|0|0.94372
lattice|1|0.94372
lattice|2|0.68881
lattice|3|90.0
lattice|4|90.0
lattice|5|120.0
atom|0|Ca,f,0.3333,0.6667,0.0011,0.005,0.848,0.041,+2,2
atom|1|Ca,h,0.2457,0.9879,0.250,0.005,0.985,0.041,+2,2
atom|2|O ,h,0.3264,0.4829,0.250,0.005,0.932,0.029,-2,2
atom|3|O ,h,0.5879,0.4695,0.250,0.005,0.945,0.029,-2,2
atom|4|O ,i,0.3409,0.2579,0.0668,0.005,0.832,0.029,-2,2
atom|5|O ,i,0.362,0.299,0.089,0.005,0.187,0.029,-2,2
atom|6|P ,h,0.3991,0.3692,0.250,0.005,0.824,0.036,Def,2
atom|7|O ,e,0.000,0.000,0.1884,0.005,0.602,0.029,-2,2
atom|8|C ,h,0.3522,0.3618,0.250,0.005,0.090,0.027,Def,2
atom|9|C ,h,0.438,0.355,0.250,0.005,0.090,0.027,Def,2
aff|0|Ca|4.47,99.523,2.971,22.696,1.97,4.195,0.482,0.417|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|1|O |0.455,23.78,0.917,7.622,0.472,2.144,0.138,0.296|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|2|P |1.888,44.876,2.469,13.538,0.805,2.642,0.32,0.361|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|3|C |0.731,36.995,1.195,11.297,0.456,2.814,0.125,0.346|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|0|Ca|
0.8718903,0.5866199,0.6583525,8.004372,0.37081861,0.0613547040.022109449,0.
09086977,1.7889768,21.060514,0.49321577,1.331123|Earl J. Kirkland, Advanced
Computing in Electron Microscopy
aff|1|O|
0.36859024,0.36754256,0.13289645,19.395483,0.27710122,0.367539550.08393093,
0.758355,0.18163113,2.0436034,0.0010528987,0.031250093|Earl J. Kirkland,
Advanced Computing in Electron Microscopy
aff|2|P|
0.30971116,0.12479106,0.11825268,109.17846,1.0443068,1.34549590.026600024,0
.18309815,0.9433259,2.8834162,1.3413857,7.549608|Earl J. Kirkland, Advanced
Computing in Electron Microscopy
aff|3|C|
0.2531484,0.20876178,0.16695301,5.6980486,0.16025001,0.208774160.14163335,1
.3411286,0.36024445,3.8166533,8.6619286E-4,0.041220453|Earl J. Kirkland,
Advanced Computing in Electron Microscopy
ns|0|Ca|0.49
ns|1|O |0.58
ns|2|P |0.513
ns|3|C |0.665
aff|0|Ca|0.164,0.157,0.327,0.894,0.743,3.15,1.16,7.67,0.307,17.7|L. Peng et
al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276:: +2
aff|1|O |0.0421,0.0609,0.21,0.559,0.852,2.96,1.82,11.5,1.117,37.7|L. Peng
et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276:: -2

```

```

aff|2|P |
0.1005,0.0977,0.4615,0.9084,1.0663,4.9654,2.5854,18.5471,1.2725,54.3648|L.
Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
aff|3|C |
0.0489,0.114,0.2091,1.0825,0.7537,5.4281,1.142,17.8811,0.3555,51.1341|L.
Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
aff|0|Ca|15.6348,-0.0074,7.9518,0.6089,8.4372,10.3116,0.8537,25.9905,-
14.875|XRay:: RHF:: +2
aff|1|O |3.0485,13.2771,2.2868,5.7011,1.5463,0.3239,0.867,32.9089,0.2508|
XRay:: RHF::Def
aff|2|P |6.4345,1.9067,4.1791,27.157,1.78,0.526,1.4908,68.1645,1.1149|
XRay:: RHF::Def
aff|3|C |2.31,20.8439,1.02,10.2075,1.5886,0.5687,0.865,51.6512,0.2156|
XRay:: RHF::Def

```

- Carbonato hidroxiapatita do tipo A (trigonal):

```

file|C:\ACHA_icsd97440.txt
name|ACHA_icsd97440
creator|cospina
date|Sun Jun 27 19:27:17 BRT 2010
system|trigonal
superCell|false
HMSymbol|147|3|1|0|0| P -3
rps|0| x , y , z
rps|1| -y , x - y, z
rps|2| -x + y, -x , z
lattice|0|0.95211
lattice|1|0.95211
lattice|2|0.68725
lattice|3|90.0
lattice|4|90.0
lattice|5|120.0
atom|0|Ca,d,0.333333,0.666667,0.0114,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|1|Ca,d,0.333333,0.666667,0.495,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|2|Ca,g,0.98964,0.25314,0.24493,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|3|P ,g,0.37059,0.40052,0.25039,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|4|O ,g,0.4842,0.330,0.252,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|5|O ,g,0.4648,0.5842,0.2189,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|6|O ,g,0.2463,0.3226,0.0877,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|7|O ,g,0.7207,0.628,0.5586,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|8|C ,b,0.000,0.000,0.500,0.005,0.750,0.027,Def,2
atom|9|O ,c,0.000,0.000,0.200,0.005,0.125,0.029,-2,2
atom|10|O ,c,0.000,0.000,0.300,0.005,0.125,0.029,-2,2
atom|11|O ,g,0.991,0.047,0.6631,0.005,0.250,0.029,-2,2
atom|12|O ,g,0.105,0.959,0.522,0.005,0.125,0.029,-2,2
aff|0|Ca|4.47,99.523,2.971,22.696,1.97,4.195,0.482,0.417|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|1|P |1.888,44.876,2.469,13.538,0.805,2.642,0.32,0.361|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|2|O |0.455,23.78,0.917,7.622,0.472,2.144,0.138,0.296|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|3|C |0.731,36.995,1.195,11.297,0.456,2.814,0.125,0.346|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|0|Ca|
0.8718903,0.5866199,0.6583525,8.004372,0.37081861,0.0613547040.022109449,0.
09086977,1.7889768,21.060514,0.49321577,1.331123|Earl J. Kirkland, Advanced
Computing in Electron Microscopy
aff|1|P|
0.30971116,0.12479106,0.11825268,109.17846,1.0443068,1.34549590.026600024,0
.18309815,0.9433259,2.8834162,1.3413857,7.549608|Earl J. Kirkland, Advanced
Computing in Electron Microscopy
aff|2|O|
0.36859024,0.36754256,0.13289645,19.395483,0.27710122,0.367539550.08393093,
0.758355,0.18163113,2.0436034,0.0010528987,0.031250093|Earl J. Kirkland,
Advanced Computing in Electron Microscopy
aff|3|C|
0.2531484,0.20876178,0.16695301,5.6980486,0.16025001,0.208774160.14163335,1

```

```
.3411286,0.36024445,3.8166533,8.6619286E-4,0.041220453|Earl J. Kirkland,
Advanced Computing in Electron Microscopy
ns|0|Ca|0.49
ns|1|P|0.513
ns|2|O|0.58
ns|3|C|0.665
aff|0|Ca|0.164,0.157,0.327,0.894,0.743,3.15,1.16,7.67,0.307,17.7|L. Peng et
al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276:: +2
aff|1|P|
0.1005,0.0977,0.4615,0.9084,1.0663,4.9654,2.5854,18.5471,1.2725,54.3648|L.
Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
aff|2|O|0.0421,0.0609,0.21,0.559,0.852,2.96,1.82,11.5,1.117,37.7|L. Peng
et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276:: -2
aff|3|C|
0.0489,0.114,0.2091,1.0825,0.7537,5.4281,1.142,17.8811,0.3555,51.1341|L.
Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
aff|0|Ca|15.6348,-0.0074,7.9518,0.6089,8.4372,10.3116,0.8537,25.9905,-
14.875|XRay:: RHF:: +2
aff|1|P|6.4345,1.9067,4.1791,27.157,1.78,0.526,1.4908,68.1645,1.1149|
XRay:: RHF::Def
aff|2|O|3.0485,13.2771,2.2868,5.7011,1.5463,0.3239,0.867,32.9089,0.2508|
XRay:: RHF::Def
aff|3|C|2.31,20.8439,1.02,10.2075,1.5886,0.5687,0.865,51.6512,0.2156|
XRay:: RHF::Def
```

- Óxido de cálcio (cúbica da face centrada):

```
file|C:\CaO_icsd163628.txt
name|CaO_icsd163628
creator|cospina
date|Tue Jun 22 09:32:19 BRT 2010
system|cubic
superCell|false
HMSymbol|225|24|1|0|0| F m -3 m
rps|0| x , y , z
rps|1| -x , -y , z
rps|2| -x , y , -z
rps|3| x , -y , -z
rps|4| z , x , y
rps|5| z , -x , -y
rps|6| -z , -x , y
rps|7| -z , x , -y
rps|8| y , z , x
rps|9| -y , z , -x
rps|10| y , -z , -x
rps|11| -y , -z , x
rps|12| y , x , -z
rps|13| -y , -x , -z
rps|14| y , -x , z
rps|15| -y , x , z
rps|16| x , z , -y
rps|17| -x , z , y
rps|18| -x , -z , -y
rps|19| x , -z , y
rps|20| z , y , -x
rps|21| z , -y , x
rps|22| -z , y , x
rps|23| -z , -y , -x
lattice|0|0.481072
lattice|1|0.481072
lattice|2|0.481072
lattice|3|90.0
lattice|4|90.0
lattice|5|90.0
atom|0|Ca,a,0.000,0.000,0.000,0.005,1.000,0.049,Def,0
atom|1|O ,b,0.500,0.500,0.500,0.005,1.000,0.029,Def,0
aff|0|Ca|4.47,99.523,2.971,22.696,1.97,4.195,0.482,0.417|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
```



```

aff|1|o |0.455,23.78,0.917,7.622,0.472,2.144,0.138,0.296|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|0|Ca|
0.8718903,0.5866199,0.6583525,8.004372,0.37081861,0.0613547040.022109449,0.
09086977,1.7889768,21.060514,0.49321577,1.331123|Earl J. Kirkland, Advanced
Computing in Electron Microscopy
aff|1|o|
0.36859024,0.36754256,0.13289645,19.395483,0.27710122,0.367539550.08393093,
0.758355,0.18163113,2.0436034,0.0010528987,0.031250093|Earl J. Kirkland,
Advanced Computing in Electron Microscopy
ns|1|o|Ca|0.49
ns|1|o |0.58
aff|0|Ca|
0.2355,0.1742,0.9916,1.8329,2.3959,8.8407,3.7252,47.4583,2.5647,134.9613|L.
Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
aff|1|o |
0.0365,0.0652,0.1729,0.6184,0.5805,2.9449,0.8814,9.6298,0.3121,28.2195|L.
Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
aff|0|Ca|8.6266,10.4421,7.3873,0.6599,1.5899,85.7484,1.0211,178.437,1.3751|
XRay:: RHF::Def
aff|1|o |3.0485,13.2771,2.2868,5.7011,1.5463,0.3239,0.867,32.9089,0.2508|
XRay:: RHF::Def

```

- α -pirofosfato de cálcio (monoclínico):

```

file|C:\a-Ca2O2P7_icsd22225.txt
name|a-Ca2O2P7_icsd22225
creator|cospina
date|Tue Jul 20 14:33:12 BRT 2010
system|monoclinic
superCell|false
HMSymbol|14|2|1|0|2| P 21/n
rps|0| x, y, z
rps|1| 1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z
lattice|0|1.266
lattice|1|0.8542
lattice|2|0.5315
lattice|3|90.0
lattice|4|90.3
lattice|5|90.0
atom|0|Ca,e,0.7652,0.8128,0.7433,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|1|Ca,e,0.5902,0.6142,0.2395,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|2|P ,e,0.0281,0.2334,0.7349,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|3|P ,e,0.1798,0.4863,0.7699,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|4|O ,e,0.0637,0.4106,0.7352,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|5|O ,e,0.0559,0.1566,0.0161,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|6|O ,e,0.0825,0.1464,0.5214,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|7|O ,e,0.0887,0.2362,0.6805,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|8|O ,e,0.2411,0.4611,0.5241,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|9|O ,e,0.236,0.4046,0.9828,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|10|O ,e,0.1631,0.6537,0.8403,0.005,1.000,0.029,-2,2
aff|0|Ca|4.47,99.523,2.971,22.696,1.97,4.195,0.482,0.417|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|1|P |1.888,44.876,2.469,13.538,0.805,2.642,0.32,0.361|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|2|o |0.455,23.78,0.917,7.622,0.472,2.144,0.138,0.296|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|0|Ca|
0.8718903,0.5866199,0.6583525,8.004372,0.37081861,0.0613547040.022109449,0.
09086977,1.7889768,21.060514,0.49321577,1.331123|Earl J. Kirkland, Advanced
Computing in Electron Microscopy
aff|1|P|
0.30971116,0.12479106,0.11825268,109.17846,1.0443068,1.34549590.026600024,0
.18309815,0.9433259,2.8834162,1.3413857,7.549608|Earl J. Kirkland, Advanced
Computing in Electron Microscopy
aff|2|o|
0.36859024,0.36754256,0.13289645,19.395483,0.27710122,0.367539550.08393093,
0.758355,0.18163113,2.0436034,0.0010528987,0.031250093|Earl J. Kirkland,

```

Advanced Computing in Electron Microscopy

```

ns1|0|Ca|0.49
ns1|1|P|0.513
ns1|2|O|0.58
aff|0|Ca|0.164,0.157,0.327,0.894,0.743,3.15,1.16,7.67,0.307,17.7|L. Peng et
al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276:: +2
aff|1|P|
0.1005,0.0977,0.4615,0.9084,1.0663,4.9654,2.5854,18.5471,1.2725,54.3648|L.
Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
aff|2|O|0.0421,0.0609,0.21,0.559,0.852,2.96,1.82,11.5,1.117,37.7|L. Peng
et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276:: -2
aff|0|Ca|15.6348,-0.0074,7.9518,0.6089,8.4372,10.3116,0.8537,25.9905,-
14.875|XRay:: RHF:: +2
aff|1|P|6.4345,1.9067,4.1791,27.157,1.78,0.526,1.4908,68.1645,1.1149|
XRay:: RHF::Def
aff|2|O|3.0485,13.2771,2.2868,5.7011,1.5463,0.3239,0.867,32.9089,0.2508|
XRay:: RHF::Def

```

- β -pirofosfato de cálcio (tetragonal):

```

file|C:\b-ca2o2p7_icsd73712.txt
name|b-ca2o2p7_icsd73712
creator|cospina
date|Tue Jul 20 11:45:57 BRT 2010
system|tetragonal
superCell|false
HMSymbol|76|4|0|0|0| P 41
rps|0| x , y , z
rps|1| -x , -y , 1/2 + z
rps|2| -y , x , 1/4 + z
rps|3| y , -x , 3/4 + z
lattice|0|0.6858
lattice|1|0.6858
lattice|2|2.4147
lattice|3|90.0
lattice|4|90.0
lattice|5|90.0
atom|0|Ca,a,0.1374,0.2313,0.000,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|1|Ca,a,0.1591,0.5447,0.24262,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|2|Ca,a,0.7895,0.7337,0.13802,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|3|Ca,a,0.3627,0.1054,0.13548,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|4|P ,a,0.6213,0.3078,0.02345,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|5|P ,a,0.8673,0.2534,0.12431,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|6|P ,a,0.0463,0.7148,0.01863,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|7|P ,a,0.2873,0.6462,0.12074,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|8|O ,a,0.4607,0.1584,0.0426,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|9|O ,a,0.7727,0.1984,0.0133,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|10|O ,a,0.5303,0.4921,0.0001,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|11|O ,a,0.7395,0.3776,0.0789,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|12|O ,a,0.7364,0.0873,0.1469,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|13|O ,a,0.0519,0.1769,0.0953,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|14|O ,a,0.8994,0.4088,0.1695,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|15|O ,a,0.8537,0.7907,0.0433,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|16|O ,a,0.1855,0.8795,0.0011,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|17|O ,a,0.0229,0.5542,0.0249,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|18|O ,a,0.1582,0.5873,0.0666,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|19|O ,a,0.345,0.4526,0.1474,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|20|O ,a,0.4622,0.7756,0.1015,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|21|O ,a,0.1474,0.7722,0.1572,0.005,1.000,0.029,-2,2
aff|0|Ca|4.47,99.523,2.971,22.696,1.97,4.195,0.482,0.417|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|1|P|1.888,44.876,2.469,13.538,0.805,2.642,0.32,0.361|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|2|O|0.455,23.78,0.917,7.622,0.472,2.144,0.138,0.296|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|0|Ca|
0.8718903,0.5866199,0.6583525,8.004372,0.37081861,0.0613547040.022109449,0.
09086977,1.7889768,21.060514,0.49321577,1.331123|Earl J. Kirkland, Advanced

```

Computing in Electron Microscopy

aff|1|P|
0.30971116,0.12479106,0.11825268,109.17846,1.0443068,1.34549590.026600024,0
.18309815,0.9433259,2.8834162,1.3413857,7.549608|Earl J. Kirkland, Advanced

Computing in Electron Microscopy

aff|2|O|
0.36859024,0.36754256,0.13289645,19.395483,0.27710122,0.367539550.08393093,
0.758355,0.18163113,2.0436034,0.0010528987,0.031250093|Earl J. Kirkland,
Advanced Computing in Electron Microscopy

ns|0|Ca|0.49

ns|1|P|0.513

ns|2|O|0.58

aff|0|Ca|0.164,0.157,0.327,0.894,0.743,3.15,1.16,7.67,0.307,17.7|L. Peng et
al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276:: +2

aff|1|P|

0.1005,0.0977,0.4615,0.9084,1.0663,4.9654,2.5854,18.5471,1.2725,54.3648|L.
Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def

aff|2|O|0.0421,0.0609,0.21,0.559,0.852,2.96,1.82,11.5,1.117,37.7|L. Peng
et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276:: -2

aff|0|Ca|15.6348,-0.0074,7.9518,0.6089,8.4372,10.3116,0.8537,25.9905,-
14.875|XRay:: RHF:: +2

aff|1|P|6.4345,1.9067,4.1791,27.157,1.78,0.526,1.4908,68.1645,1.1149|

XRay:: RHF::Def

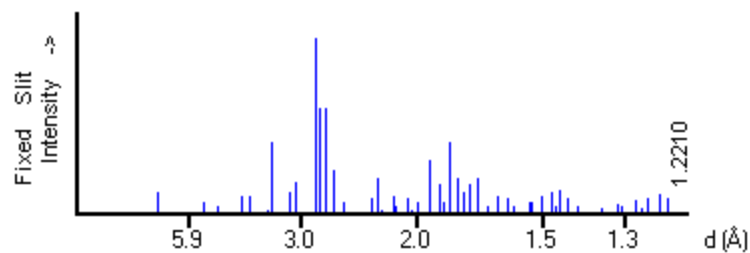
aff|2|O|3.0485,13.2771,2.2868,5.7011,1.5463,0.3239,0.867,32.9089,0.2508|

XRay:: RHF::Def

APÊNDICE C

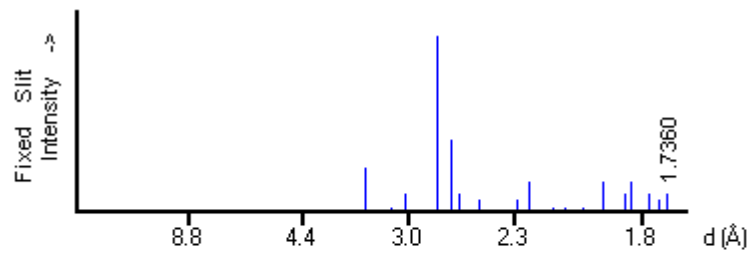
DISTÂNCIAS INTERPLANARES DE ALGUNS FOSFATOS DE CÁLCIO

1) Hidroxiapatita (HAp), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(\text{OH})_2$: (PCPDF: 09-0432; hexagonal)



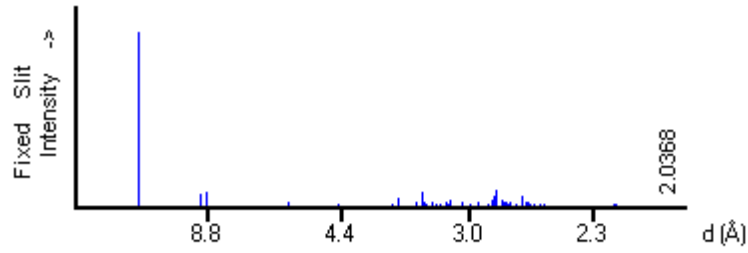
d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l
8.1700	12	1	0	0	2.0650	8	1	1	3	1.4650	4	5	1	0
5.2600	6	1	0	1	2.0400	2	4	0	0	1.4520	13	3	0	4
4.7200	4	1	1	0	2.0000	6	2	0	3	1.4520	13	3	2	3
4.0700	10	2	0	0	1.9430	30	2	2	2	1.4330	9	5	1	1
3.8800	10	1	1	1	1.8900	16	3	1	2	1.4070	4	4	2	2
3.5100	2	2	0	1	1.8710	6	3	2	0	1.4070	4	4	1	3
3.4400	40	0	0	2	1.8410	40	2	1	3	1.3480	3	5	1	2
3.1700	12	1	0	2	1.8060	20	3	2	1	1.3160	5	4	3	1
3.0800	18	2	1	0	1.7800	12	4	1	0	1.3160	5	4	0	4
2.8140	100	2	1	1	1.7540	16	4	0	2	1.3060	4	5	2	0
2.7780	60	1	1	2	1.7220	20	0	0	4	1.3060	4	2	0	5
2.7200	60	3	0	0	1.6840	4	1	0	4	1.2800	7	4	2	3
2.6310	25	2	0	2	1.6440	10	3	2	2	1.2650	3	3	2	4
2.5280	6	3	0	1	1.6110	8	3	1	3	1.2650	3	6	0	2
2.2960	8	2	1	2	1.5870	4	5	0	1	1.2570	9	2	1	5
2.2620	20	3	1	0	1.5420	6	4	2	0	1.2490	1	4	3	2
2.2280	2	2	2	1	1.5300	6	3	3	1	1.2350	11	5	1	3
2.1480	10	3	1	1	1.5030	10	2	1	4	1.2210	9	5	2	2
2.1340	4	3	0	2	1.4740	12	5	0	2					

2) Carbonato Hidroxiapatita de tipo B (B-CHAp), $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x-2y}(\text{CO}_3)_y$, com $0 \leq x \leq 1.1$ e $0 \leq y \leq 0.2$: (PCPDF: 19-0272, hexagonal)



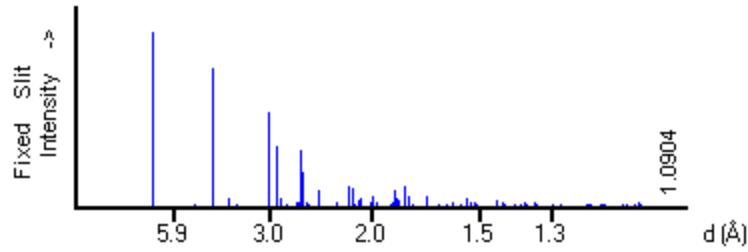
d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l
3.4600	25	0	0	2	2.4940	6	3	0	1	1.9290	16	2	2	2
3.1700	<2	1	0	2	2.2850	6b	2	1	2	1.8580	10	3	2	0
3.0400	10	2	1	0	2.2310	16	3	1	0	1.8380	16	2	1	3
2.7800	100	1	1	2	2.1240	2b	3	0	2	1.7830	10	3	2	1
2.6800	40	3	0	0	2.0690	2b	1	1	3	1.7540	6b	3	0	3
2.6220	10	2	0	2	2.0040	2b	2	0	3	1.7360	10b	0	0	4

3) Octacálcio Fosfato (OCP), $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: (PCPDF: 79-0423; triclinica)



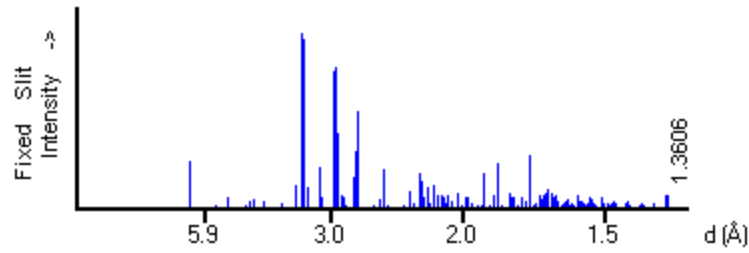
d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l
18.636	999 *	1	0	0	3.9157	9	1	2	1	3.1061	8	2	1	2
9.3836	77	1	1	0	3.8768	5	1	2	1	3.0537	23	3	0	2
9.3836	77	2	0	0	3.8768	5	2	2	1	3.0537	23	1	1	2
9.0215	81	0	1	0	3.8567	11	4	1	1	3.0071	13	0	3	0
7.8603	1	2	1	0	3.8567	11	2	2	1	3.0071	13	4	3	0
7.2595	1	1	1	0	3.8275	4	3	1	1	2.9364	23	3	2	1
6.8272	1	0	0	1	3.7657	5	4	0	1	2.9364	23	3	0	2
6.5116	8	1	0	1	3.7331	13	0	2	1	2.9055	9	6	1	1
6.3141	3	1	0	1	3.7331	13	5	0	0	2.8702	12	2	3	1
6.2122	1	3	0	0	3.6574	50	3	2	1	2.8702	12	2	1	2
6.1117	7	3	1	0	3.6297	10	2	2	0	2.8496	41	3	2	1
5.6368	9	2	1	0	3.5533	1	1	2	1	2.8496	41	3	3	1
5.6368	9	2	0	1	3.4710	24	1	2	1	2.8376	67	3	3	1
5.5061	30	1	1	1	3.4710	24	5	2	0	2.8376	67	1	3	1
5.5061	30	0	1	1	3.4605	22	5	1	1	2.8236	95	5	3	0
5.3862	5	0	1	1	3.4431	7	4	2	1	2.8236	95	4	0	2
5.3862	5	2	0	1	3.4136	81	0	0	2	2.7756	40	6	0	1
5.2187	3	2	1	1	3.3864	24	1	0	2	2.7756	40	3	1	2
5.0924	10	2	1	1	3.3702	18	4	2	1	2.7676	32	2	2	2
5.0569	7	1	1	1	3.3391	6	5	0	1	2.7615	25	1	2	2
4.8938	7	1	1	1	3.3391	6	5	1	1	2.7615	25	4	3	1
4.8159	7	4	1	0	3.3064	29	4	1	1	2.7536	18	6	2	1
4.7453	1	1	2	0	3.2777	20	6	1	0	2.7536	18	2	2	2
4.7078	2	3	0	1	3.2494	12	2	0	2	2.7455	15	0	2	2
4.7078	2	2	2	0	3.2494	12	2	2	1	2.7342	29	0	3	1
4.6591	1	4	0	0	3.1957	24	1	1	2	2.7342	29	4	1	2
4.4767	12	3	1	0	3.1957	24	3	2	0	2.7133	7	3	2	2
4.4767	12	3	1	1	3.1843	23	4	1	1	2.6931	18	4	0	2
4.3766	1	3	2	0	3.1741	15	2	3	0	2.6624	60	7	0	0
4.2659	11	2	1	1	3.1741	15	0	1	2	2.6624	60	3	1	2
4.0946	2	1	2	0	3.1622	37	2	2	1	2.6569	37	1	2	2
4.0112	1	4	1	1	3.1622	37	2	0	2	2.6399	27	7	1	1
3.9301	8	4	0	1	3.1306	8	1	3	0	2.6399	27	1	3	1
3.9301	8	4	2	0	3.1306	8	1	1	2	2.6265	30	5	3	1
3.9157	9	5	1	0	3.1061	8	6	0	0	2.6265	30	2	3	0

4) Brushita (DCPD), CaHPO₄·2H₂O: (PCPDF: 72-0713; monoclinica)



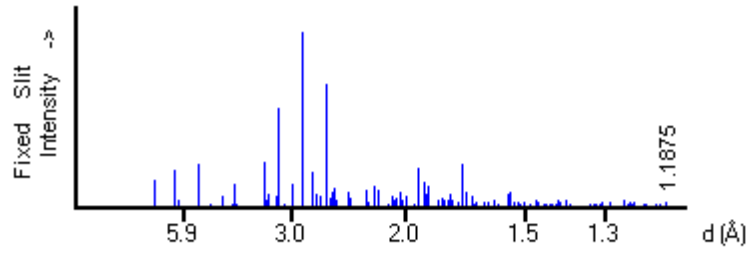
d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l
7.5900	999 *	0	2	0	1.9412	8	1	3	2	1.5093	6	1	7	2
5.2430	1	0	1	1	1.8975	17	0	8	0	1.5062	5	3	5	0
4.9232	15	1	1	0	1.8862	29	3	1	2	1.4848	4	2	7	1
4.2371	794	1	2	1	1.8752	98	0	6	2	1.4819	2	1	9	2
3.7950	46	0	4	0	1.8575	49	3	2	1	1.4647	4	1	3	4
3.7504	5	0	3	1	1.8525	37	2	3	3	1.4622	4	2	4	2
3.6279	13	1	3	0	1.8484	11	0	1	3	1.4586	4	2	9	1
3.0460	536	1	4	1	1.8171	90	1	4	3	1.4532	36	3	2	1
3.0460	536	1	1	2	1.8139	117	2	6	0	1.4532	36	4	0	2
2.9244	349	1	2	1	1.7972	62	2	6	2	1.4406	2	3	1	4
2.8534	56	2	1	1	1.7787	20	1	8	1	1.4336	27	1	4	3
2.7934	14	0	0	2	1.7787	20	1	7	2	1.4295	15	3	7	2
2.6675	23	0	5	1	1.7476	8	0	3	3	1.4267	10	4	2	2
2.6454	30	1	3	2	1.7378	2	2	7	1	1.4123	11	0	7	3
2.6215	324	1	5	0	1.7282	6	1	5	2	1.4123	11	3	6	3
2.6215	324	0	2	2	1.7236	6	3	1	0	1.4077	7	4	1	1
2.6022	199	2	0	0	1.7102	61	3	4	1	1.3967	15	0	0	4
2.5535	33	2	0	2	1.6916	1	2	5	1	1.3921	10	4	1	3
2.5300	12	0	6	0	1.6648	5	2	5	3	1.3793	19	3	4	1
2.5194	21	2	3	1	1.6610	18	3	2	3	1.3690	29	1	10	1
2.4616	2	2	2	0	1.6410	4	3	3	0	1.3664	15	1	5	4
2.4324	102	1	4	1	1.6279	19	1	8	1	1.3566	2	4	4	2
2.4202	99	2	2	2	1.6146	10	0	9	1	1.3546	2	3	7	0
2.2670	29	1	6	1	1.6112	8	3	5	2	1.3481	7	3	8	1
2.2496	6	0	4	2	1.6020	23	1	6	3	1.3481	7	4	3	3
2.1701	124	1	5	2	1.5874	2	0	5	3	1.3429	25	2	6	2
2.1461	109	2	4	0	1.5845	4	2	0	2	1.3397	19	0	11	1
2.1185	14	2	4	2	1.5696	20	0	8	2	1.3339	6	1	11	0
2.0990	39	2	5	1	1.5516	47	2	0	4	1.3339	6	0	10	2
2.0822	56	1	1	2	1.5516	47	2	2	2	1.3227	9	2	6	4
2.0191	24	0	7	1	1.5331	24	2	8	0	1.3155	3	1	9	2
2.0191	24	2	1	1	1.5230	27	2	8	2	1.3107	8	2	10	0
2.0017	41	1	7	0	1.5230	27	1	1	4	1.3107	8	0	4	4
1.9969	62	1	2	3	1.5202	27	2	2	4	1.3048	4	2	10	2
1.9738	34	2	1	3	1.5171	14	1	2	3	1.3011	17	4	0	0

5) Monetita (DCP), CaHPO₄ (PCPDF: 75-1520; triclinica)



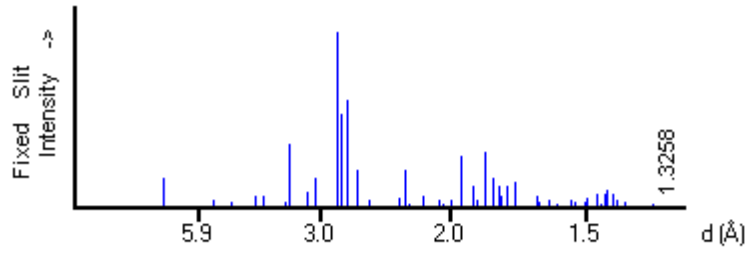
d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l
6.7549	263	0	0	1	2.4069	10	2	2	1	1.9831	66	3	0	1
6.6091	11	0	1	0	2.3576	19	2	2	0	1.9611	28	0	2	3
5.4531	17	1	0	1	2.3468	11	2	2	0	1.9611	28	2	1	3
5.0031	59	0	1	1	2.3075	95	1	0	3	1.9442	3	0	3	2
4.6935	4	1	1	0	2.2893	24	2	2	1	1.9378	16	1	3	2
4.4869	16	0	1	1	2.2893	24	3	0	1	1.9185	13	3	1	1
4.3907	42	1	1	1	2.2516	197	0	0	3	1.9107	200	3	2	1
4.2723	54	1	0	1	2.2434	132	0	2	2	1.8809	22	2	3	1
4.0431	40	1	1	1	2.2394	149	1	2	2	1.8809	22	3	1	1
3.7111	29	1	1	1	2.2326	86	3	0	0	1.8693	76	2	2	3
3.4763	125	1	1	1	2.2204	66	1	2	2	1.8539	259	3	2	1
3.3774	999*	0	0	2	2.2030	122	0	1	3	1.8539	259	3	2	0
3.3489	960	1	0	2	2.2030	122	0	3	0	1.8312	20	3	2	2
3.3489	960	2	0	0	2.1850	30	3	1	1	1.8177	3	3	0	3
3.3045	116	0	2	0	2.1648	132	2	2	1	1.8015	89	1	2	3
3.1283	238	1	1	2	2.1648	132	0	3	1	1.7981	52	2	3	1
3.1043	62	0	2	1	2.1421	70	3	1	1	1.7914	57	3	1	3
2.9689	774	1	2	0	2.1361	41	2	0	2	1.7866	63	2	3	2
2.9580	801	1	2	0	2.1181	28	3	1	0	1.7866	63	1	2	3
2.9373	427	1	2	1	2.1181	28	2	0	3	1.7733	22	0	2	3
2.8834	71	0	1	2	2.1122	76	3	1	0	1.7585	63	0	3	2
2.8723	59	1	1	2	2.1048	62	1	1	3	1.7585	63	1	3	2
2.8488	19	0	2	1	2.1048	62	1	3	1	1.7391	40	1	0	4
2.7617	181	1	0	2	2.0956	28	1	3	0	1.7391	40	2	2	2
2.7499	327	2	0	1	2.0898	75	1	3	0	1.7288	296	3	2	2
2.7265	549	1	2	1	2.0766	10	2	1	3	1.7288	296	3	2	1
2.7265	549	2	0	2	2.0766	10	2	1	2	1.7245	237	4	0	1
2.6345	4	1	1	2	2.0656	36	2	2	1	1.7162	19	3	1	3
2.5984	1	2	1	2	2.0656	36	0	1	3	1.7078	24	2	2	3
2.5832	18	2	1	1	2.0471	6	3	1	2	1.6906	76	2	0	3
2.5278	49	1	2	1	2.0305	80	0	3	1	1.6860	46	3	0	2
2.5015	221	0	2	2	2.0305	80	1	2	2	1.6804	69	0	1	4
2.4968	152	2	1	1	2.0177	13	1	3	1	1.6804	69	2	3	1
2.4698	12	1	1	2	1.9913	68	2	1	2	1.6779	58	2	0	4
2.4491	9	2	1	2	1.9856	48	1	3	1	1.6740	85	4	0	0

6) β -Tricálcio Fosfato (β -TCP), $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: (PCDPF: 70-2065, romboédrico)



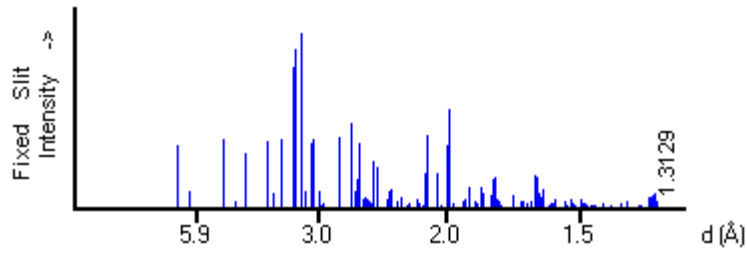
d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l
8.1381	151	0	1	2	2.2485	31	1	1	15	1.7231	138	3	3	3
6.4971	209	1	0	4	2.2437	28	0	4	2	1.7098	80	3	0	18
6.2291	42	0	0	6	2.2096	9	2	2	9	1.7098	80	1	3	16
5.2195	249	1	1	0	2.2096	9	3	1	8	1.7047	52	2	4	1
4.8140	21	1	1	3	2.1967	115	4	0	4	1.7047	52	2	1	19
4.3935	66	2	0	2	2.1657	97	3	0	12	1.7013	10	4	2	2
4.1504	19	0	1	8	2.1037	13	1	2	14	1.6862	58	5	0	8
4.0690	135	0	2	4	2.0822	40	1	3	10	1.6862	58	1	1	21
4.0007	22	1	1	6	2.0763	60	0	0	18	1.6806	43	3	2	13
3.4539	260	1	0	10	2.0763	60	0	2	16	1.6806	43	2	4	4
3.4027	41	2	1	1	2.0708	44	3	2	1	1.6757	16	3	3	6
3.3612	78	1	2	2	2.0613	46	2	3	2	1.6665	30	4	1	12
3.2496	60	1	1	9	2.0345	82	0	4	8	1.6530	2	3	1	17
3.2496	60	2	0	8	2.0247	41	3	2	4	1.6378	30	1	2	20
3.2091	559	2	1	4	2.0175	26	3	1	11	1.6378	30	2	3	14
3.1076	13	0	0	12	2.0003	66	2	2	12	1.6276	20	0	5	10
3.1076	13	1	2	5	2.0003	66	2	3	5	1.6276	20	2	4	7
3.0134	129	3	0	0	1.9727	9	4	1	0	1.6242	28	2	2	18
2.8804	999*	0	2	10	1.9485	20	1	4	3	1.6242	28	4	0	16
2.8804	999*	2	1	7	1.9340	217	4	0	10	1.6045	45	3	3	9
2.7580	203	1	2	8	1.9340	217	3	2	7	1.6045	45	4	2	8
2.7127	73	3	0	6	1.9293	122	1	1	18	1.5997	44	5	1	4
2.6745	61	1	1	12	1.9293	122	2	1	16	1.5902	12	0	2	22
2.6097	702	2	2	0	1.8956	139	2	3	8	1.5867	10	1	5	5
2.5603	49	0	1	14	1.8896	79	1	3	13	1.5538	75	2	4	10
2.5543	87	2	2	3	1.8807	118	1	4	6	1.5538	75	5	1	7
2.5218	110	2	1	10	1.8488	1	1	2	17	1.5509	82	3	2	16
2.5017	41	1	3	1	1.8300	36	0	1	20	1.5466	43	4	1	15
2.4851	7	3	1	2	1.8135	46	3	2	10	1.5337	23	1	5	8
2.4216	9	1	3	4	1.7996	40	5	0	2	1.5263	4	4	2	11
2.4070	87	1	2	11	1.7819	43	4	1	9	1.5212	27	2	1	22
2.4070	87	2	2	6	1.7751	70	0	5	4	1.5189	18	3	3	12
2.3771	53	3	1	5	1.7702	43	2	3	11	1.5067	34	6	0	0
2.2986	6	2	0	14	1.7398	26	3	3	0	1.4983	7	3	1	20
2.2616	101	1	0	16	1.7269	249	2	0	20	1.4983	7	5	0	14

7) Hidroxiapatita (HAp), (PCPDF: 76-0694; monoclinica)



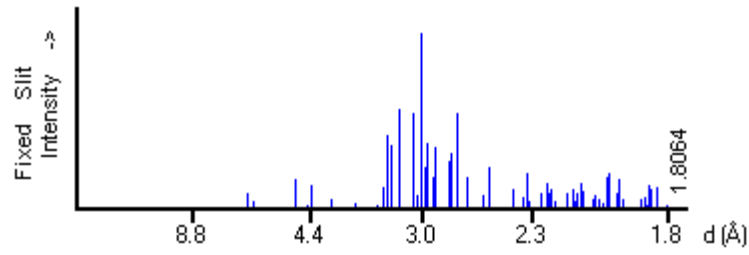
d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l
8.1591	165	1	0	0	2.7784	525	$\bar{1}$	4	2	2.0623	45	$\bar{2}$	2	3
8.1591	165	0	2	0	2.7197	613	$\bar{3}$	6	0	2.0623	45	$\bar{1}$	4	3
6.3406	1	0	1	1	2.7197	613	3	0	0	2.0397	12	4	8	0
5.5569	1	$\bar{1}$	1	1	2.6301	213	$\bar{2}$	4	2	2.0397	12	0	8	0
5.2603	45	1	0	1	2.6301	213	0	4	2	2.0164	1	$\bar{3}$	7	2
5.2603	45	0	2	1	2.5293	42	$\bar{3}$	6	1	2.0164	1	3	1	2
4.7107	24	$\bar{1}$	4	0	2.5293	42	3	0	1	1.9994	38	$\bar{2}$	4	3
4.7107	24	$\bar{2}$	2	0	2.4994	3	$\bar{2}$	7	1	1.9994	38	0	4	3
4.5929	2	$\bar{1}$	3	1	2.4994	3	2	3	1	1.9698	2	$\bar{3}$	9	1
4.5929	2	1	1	1	2.4743	6	$\bar{2}$	5	2	1.9698	2	3	3	1
4.2672	2	0	3	1	2.4743	6	2	1	2	1.9558	8	1	3	3
4.0795	64	0	4	0	2.4428	2	$\bar{1}$	7	1	1.9558	8	$\bar{4}$	8	1
4.0795	64	2	0	0	2.4428	2	1	5	1	1.9435	285	$\bar{2}$	8	2
3.8871	63	$\bar{2}$	2	1	2.3678	2	0	5	2	1.9435	285	2	4	2
3.8871	63	$\bar{1}$	4	1	2.3553	2	$\bar{2}$	8	0	1.9148	2	1	7	1
3.7813	2	$\bar{2}$	3	1	2.3553	2	4	4	0	1.9148	2	$\bar{1}$	9	1
3.7813	2	$\bar{2}$	1	1	2.3402	1	$\bar{3}$	7	1	1.8906	121	$\bar{3}$	8	2
3.5092	24	2	0	1	2.3402	1	3	1	1	1.8906	121	1	6	2
3.5092	24	0	4	1	2.3195	2	$\bar{3}$	3	2	1.8718	40	$\bar{5}$	4	0
3.4407	358	0	0	2	2.2964	49	$\bar{3}$	4	2	1.8718	40	$\bar{2}$	6	0
3.3666	6	0	1	2	2.2964	49	$\bar{1}$	6	2	1.8405	313	$\bar{1}$	6	3
3.2885	1	$\bar{1}$	5	1	2.2629	205	$\bar{3}$	8	0	1.8405	313	$\bar{3}$	4	3
3.2885	1	1	3	1	2.2629	205	4	2	0	1.8173	6	$\bar{5}$	5	1
3.2319	4	$\bar{1}$	1	2	2.2284	20	$\bar{2}$	8	1	1.8062	161	$\bar{2}$	10	1
3.1703	90	$\bar{1}$	2	2	2.2284	20	2	4	1	1.8062	161	3	4	1
3.1703	90	1	0	2	2.2082	4	$\bar{1}$	2	3	1.7804	118	1	8	0
3.0838	165	$\bar{3}$	4	0	2.2082	4	0	2	3	1.7804	118	$\bar{5}$	2	0
3.0838	165	$\bar{2}$	2	0	2.1496	57	4	2	1	1.7739	64	$\bar{5}$	7	1
3.0047	2	$\bar{1}$	3	2	2.1496	57	1	6	1	1.7739	64	$\bar{5}$	3	1
3.0047	2	1	1	2	2.1336	11	3	0	2	1.7648	4	$\bar{3}$	9	2
2.9488	2	0	5	1	2.1336	11	0	6	2	1.7648	4	3	3	2
2.9078	2	0	3	2	2.1135	3	2	3	2	1.7546	121	$\bar{4}$	8	2
2.8142	999*	$\bar{2}$	2	1	2.1135	3	0	3	3	1.7546	121	4	0	2
2.8142	999*	$\bar{1}$	6	1	2.0809	1	$\bar{1}$	7	2	1.7203	138	0	0	4
2.7784	525	$\bar{2}$	2	2	2.0809	1	1	5	2	1.6923	2	$\bar{1}$	1	4

8) α – pirofosfato, $\text{Ca}_2\text{O}_2\text{P}_7$: (PCPDF: 73-0440; monoclinica)



d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l
7.0809	362	1	1	0	2.9505	28	$\bar{2}$	2	1	2.2905	44	4	2	1
6.3299	100	2	0	0	2.9425	20	2	2	1	2.2563	60	0	2	2
5.0857	6	2	1	0	2.7779	407	1	3	0	2.2196	21	$\bar{1}$	2	2
4.9097	386	$\bar{1}$	0	1	2.6574	488	0	0	2	2.2196	21	1	2	2
4.9097	386	1	0	1	2.6179	68	$\bar{3}$	2	1	2.2123	27	$\bar{5}$	1	1
4.5127	44	0	1	1	2.6096	102	3	2	1	2.2039	13	5	1	1
4.2567	295	$\bar{1}$	1	1	2.5966	162	2	3	0	2.1794	4	$\bar{3}$	1	2
4.2447	314	1	1	1	2.5966	162	4	1	1	2.1794	4	5	2	0
4.0469	1	1	2	0	2.5858	365	4	1	1	2.1698	11	3	1	2
3.7834	382	3	1	0	2.5428	53	4	2	0	2.1595	49	$\bar{3}$	3	1
3.6822	85	$\bar{2}$	1	1	2.5375	64	0	1	2	2.1548	32	3	3	1
3.5404	386	2	2	0	2.5098	46	0	3	1	2.1355	8	0	4	0
3.3292	802	0	2	1	2.4904	35	$\bar{1}$	1	2	2.1283	7	$\bar{2}$	2	2
3.3133	897	$\bar{3}$	0	1	2.4856	24	1	1	2	2.1223	21	2	2	2
3.2965	636	3	0	1	2.4607	270	$\bar{1}$	3	1	2.1167	35	4	3	0
3.2171	999*	$\bar{1}$	2	1	2.4607	270	1	3	1	2.1099	202	6	0	0
3.2171	999*	1	2	1	2.4275	232	5	1	0	2.1057	409	1	4	0
3.1649	96	4	0	0	2.3593	46	3	3	0	2.0484	204	6	1	0
3.0891	366	$\bar{3}$	1	1	2.3593	46	$\bar{2}$	1	2	2.0299	11	4	0	2
3.0754	387	3	1	1	2.3512	99	2	1	2	2.0234	13	2	4	0
3.0018	96	3	2	0	2.3311	108	2	3	1	2.0185	10	$\bar{5}$	2	1
2.9677	16	4	1	0	2.2905	44	$\bar{5}$	0	1	2.0121	6	5	2	1

9) β – pirofosfato, $\text{Ca}_2\text{O}_2\text{P}_7$: (PCPDF: 33-0297; tetragonal)



d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l
6.0400	9	0	0	4	2.7860	31	1	1	7	2.0920	14	0	2	9
5.8500	4	0	1	2	2.7480	54	0	2	5	2.0860	10	0	1	11
4.7300	16	1	1	0	2.6790	18	1	2	4	2.0820	8	1	3	2
4.4800	2	0	1	4	2.5720	7	0	2	6	2.0440	5	1	3	3
4.4000	13	1	1	2	2.5420	23	1	2	5	2.0380	7	2	2	6
4.0700	5	1	1	3	2.4900	1	0	1	9	2.0230	5	0	3	5
3.7200	3	1	1	4	2.4000	11	0	2	7	2.0120	3	0	0	12
3.4500	2	0	1	6	2.3520	6	2	2	1	1.9960	18	1	2	9
3.3800	12	1	1	5	2.3330	20	1	1	9	1.9910	20	1	1	11
3.3400	42	0	2	0	2.3190	4	2	2	2	1.9569	9	0	2	10
3.3100	36	0	2	1	2.2670	9	2	2	3	1.9498	17	2	2	7
3.2200	56	0	2	2	2.2600	7	2	1	7	1.9364	5	1	3	5
3.0900	54	0	2	3	2.2400	14	0	2	8	1.8784	5	2	1	10
3.0600	7	1	1	6	2.2280	8	0	3	0	1.8711	6	3	1	6
3.0200	100	0	0	8	2.2180	11	0	3	1	1.8603	2	2	2	8
2.9900	23	2	1	0	2.2010	4	2	2	4	1.8539	13	3	2	0
2.9660	37	2	1	1	2.1470	9	0	3	3	1.8490	11	3	2	1
2.9230	18	0	2	4	2.1230	11	2	1	8	1.8343	12	0	2	11
2.9010	35	2	1	2	2.1140	4	3	1	0	1.8322	12	2	3	2
2.8010	27	1	2	3	2.1050	9	1	3	1	1.8064	2	2	3	3

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)